

André João Maurício Leitão do Valle Wemans

**Descargas luminescentes anómalas com cátodo
magnetron – Descargas reactivas.**

Dissertação apresentada para a obtenção do Grau
de Doutor em Engenharia Física, especialidade de
Engenharia de Superfícies, pela Universidade
Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e
Tecnologia.

Lisboa 2009

Agradecimentos

Este trabalho não seria possível sem a contribuição de um grande número de pessoas a quem muito devo, quer a nível profissional quer a nível pessoal.

Antes de tudo agradeço ao Professor Manuel Maneira pelo conhecimento transmitido ao longo deste trabalho, assim como em projectos anteriores, sua orientação, dedicação e amizade.

Agradeço igualmente ao Professor Pamies Teixeira pelos conhecimentos transmitidos, não só na área deste trabalho como também na perspectiva mais geral do estudo de processos tecnológicos.

Quero agradecer também a todo o grupo da Linha 2 do CEFITEC pelo excelente ambiente de trabalho e colaboração, nomeadamente ao Professor Yuri Nunes, à Doutora Susana Sério e ao Professor Paulo Limão. A realização deste trabalho só foi possível com a sua ajuda e conselhos. Agradeço igualmente a ajuda na resolução de vários imprevistos experimentais e também a sua boa disposição ao Juscelino Ferreira e ao João Faustino.

Algumas pessoas que já não se encontram no grupo de trabalho ajudaram muito nas suas fases iniciais e não podem ser esquecidas, nomeadamente a Doutora Lúcia Escrivão pelo conhecimento transmitido na área das descargas luminescentes anómalas, ao Professor Ribau Teixeira pelos conhecimentos na área da óptica e espectroscopia óptica. Ao Doutor Paulo Gordo os meus agradecimentos pela sua constante ajuda e disponibilidade e ao Carlos Alcobia e Miguel Cabaço que muito ajudaram nas fases iniciais deste trabalho. Igualmente a todos os alunos da cadeira de Projecto e Estágio e de Mestrado com quem colaborei ao longo destes anos, nomeadamente ao Engenheiro Miguel Silva.

No ITN agradeço a excelente colaboração ao Doutor Eduardo da Costa Alves, responsável pelo Laboratório de feixes de Iões e ao Mestre Carlos Marques a ajuda e longa amizade.

Agradeço também à Professora Maria Estrela Melo Jorge do Departamento de Química e Bioquímica/Centro de Ciências Moleculares e Materiais, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa pela realização das medidas de difracção de raios-X (DRX), análise dos resultados e ainda pela disponibilidade demonstrada.

Ao Professor Oralndo Teodoro e ao Engenheiro Hugo Marques do METROVAC pelos conselhos e calibração dos manómetros de pressão, que foi indispensável à boa execução do trabalho.

Ao Professor Hugo Águas do Departamento de Ciências dos Materiais a disponibilidade e ajuda nas limpezas das janelas de Quartzo.

A todas as pessoas do Departamento de Física sempre disponíveis para ajudar, aconselhar e discutir as temáticas deste trabalho. É necessária uma palavra especial de agradecimento à D.^a Maria Helena Cunha e à D.^a Fátima Silva do secretariado do Departamento de Física pela constante ajuda e apoio nas mais variadas tarefas e ao Professor António Dias pela preciosa ajuda na fase final deste projecto.

A nível pessoal gostaria de agradecer todo o apoio, encorajamento e amizade ao Engenheiro Pedro Costa Pinto.

Por fim agradeço aos meus Pais sem os quais a realização deste trabalho seria impossível e à minha mulher e filhos o apoio e paciência.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia que subsidiou este trabalho através da bolsa Ref. SFRH/166971/2004

Sumário

O trabalho que se descreve inseriu-se na continuidade do estudo das descargas luminescentes anómalas em cátodos com assistência de campo magnético, desenvolvido na Linha 2 do CEFITEC nos últimos 20 anos. Esses estudos têm incidido na exploração experimental do comportamento das descargas no sentido da sua melhor compreensão e procurando desenvolver modelos semi-empíricos. Simultaneamente a esta linha de orientação têm-se procurado prestar à comunidade e a outros grupos de I&D serviços de investigação aplicada tanto no desenvolvimento de produtos como de dispositivos que utilizem filmes finos de desenho especial ou personalizado.

Esta temática continua a nível internacional a revelar-se interessante tanto do ponto de vista da modelação Física como das aplicações concretas, em especial na área dos filmes finos.

O desenvolvimento de aplicações para a indústria e a integração em projectos internacionais, como o projecto ATLAS, com objectivos que exigiam a construção de sistemas, o estudo de descargas e a obtenção de filmes finos com propriedades pré definidas contribuíram em termos de Engenharia Física para uma aprendizagem em exercício necessária à execução das tarefas específicas descritas nesta tese.

Este trabalho decorreu em três fases. Numa primeira fase abordou-se o tema das descargas luminescentes anómalas em cátodo magnetrão e a sua aplicação na produção de filmes finos de TiN em substratos de Aço. Ainda nesta fase efectuou-se a automatização do monocromador SPEX e a sua integração num sistema de aquisição automático. A experiência demonstrou a necessidade de tornar o sistema de aquisição e controlo da descarga mais rápido. Com os dados adquiridos nesta fase planeou-se as alterações ao sistema de cátodo magnetrão oco (SICMO) assim como a aquisição de um espectrómetro de aquisição rápida na base de CCDs.

Na segunda fase planearam-se e implementaram-se as alterações ao sistema de cátodo magnetrão oco (SICMO) e o acoplamento de um espectrómetro Avantes de aquisição rápida na base de CCDs num sistema integrado de aquisição simultânea de curvas características da descarga e de espectroscopia óptica de emissão. Foram efectuados estudos das curvas características e de espectroscopia óptica de emissão para três materiais de alvo diferentes e com várias composições da atmosfera de descarga com diferentes misturas de Ar, N₂ e C₂H₂. Produziram-se igualmente filmes finos dos diferentes materiais estudados e a diferentes atmosferas de descarga e a sua composição e estrutura foram analisadas por microscopia de forças atómicas, espectrometria de retrodispersão de Rutherford e difracção de raios-X.

Numa terceira fase alguns dos dados obtidos, nomeadamente vestígios de singularidades nas curvas características $I_p(V)$, e diferentes declives nos diagramas log-log sugeriam um estudo mais profundo que pudesse relacionar estas singularidades com as observadas anteriormente em estudos com outros cátodos. Neste estudo as medidas espectroscópicas desempenharam um papel fundamental, permitindo confirmar a importância dos processos de pulverização catódica tanto ao nível das $I_p(V)$ como das curvas de luminosidade e da temperatura electrónica.

Esta tese encontra-se organizada em seis capítulos.

No capítulo 1, Introdução, é apresentado um estudo sumário de alguns temas de Física de Plasmas e de Física de Interações Feixe Superfície relevantes para o trabalho. Nomeadamente são abordadas as descargas luminescentes anómalas com magnetron e alguns tópicos relacionados com o tema da pulverização catódica. São ainda apresentados de forma resumida os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas na caracterização morfológica e analítica dos filmes obtidos.

No segundo capítulo são apresentadas as diferentes configurações experimentais utilizadas no trabalho, assim como o cátodo magnetron. É igualmente apresentado o sistema integrado de aquisição de curvas características das descargas e de espectros ópticos de emissão em simultâneo, quer nos aspectos físicos quer de programação.

No terceiro capítulo são apresentados os resultados e feita uma análise dos estudos das curvas características e dos espectros ópticos e da evolução destes com os parâmetros da descarga. Tendo-se observado a alteração das características macroscópicas da descarga quando se verifica um processo de limiar de pulverização catódica com alterações significativas quer na temperatura electrónica estimada quer nas intensidades das linhas espectrais de Ar e do metal. Observou-se igualmente a influência significativa nas características macroscópicas da descarga de pequenas concentrações dos gases reactivos ($\approx 1\%$) sendo que quando presente se verifica que o Acetileno domina o comportamento da descarga por envenenamento das superfícies do alvo catódico. Foi igualmente estudado a correlação entre os parâmetros do modelo empírico de Thornton, n e k . Analisou-se a dependência dos parâmetros de ajuste da relação a uma única variável com os diferentes materiais de alvo, diferentes pressões de descarga e diferentes composições da atmosfera de descarga. Deste estudo concluiu-se pela independência dos parâmetros em relação aos materiais de alvo e pressões de descarga estudados e uma dependência com a composição da atmosfera de descarga.

No quarto capítulo faz-se um estudo detalhado de singularidades nas curvas $I_p(V)$, das curvas de luminosidade e das curvas de taxa de deposição obtidas em cátodos magnetron planar, apresenta-se um modelo que interpreta essas singularidades. Estes estudos são comparados

com estudo semelhantes feitos para descargas de Ar sobre Cu, Al e Ti no cátodo magnetrão oco.

No quinto capítulo descrevem-se alguns dos filmes finos obtidos assim como alguns dos resultados dos estudos de composição, morfologia e propriedade ópticas dos mesmos. Os resultados assim obtidos são correlacionados com as observações verificadas no capítulo 3.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

Abstract

The work described is included in the study of abnormal glow discharges with magnetron cathodes, which have been developed at the Research Line 2 of CEFITEC in the last 20 years. These studies are focused on the behavior of experimental discharges in order to understand and to develop semi-empirical models. At the same time these studies have been oriented for applied research and the developing of products that use suitable and custom thin films.

From the point of view of physical modeling and practical applications, electrical discharges are still important at the international community, particularly in the area of thin films. The development in industrial applications and the integration in international projects, such as the ATLAS project, with objectives requiring the construction of systems, the study of discharges and production of thin films with predefined properties, contributed for training in terms of Physics Engineering, necessary to the implementation of specific tasks described in this thesis.

This work was performed in three phases. In a first phase the topic of abnormal glow discharges with magnetron cathodes was explored and its application in the production of thin films of TiN in steel substrates. Still in this phase, the automation of the SPEX monochromator and its integration into a system of automatic acquisition was concluded. The acquired experience demonstrated the need to develop a faster acquisition system and control of the discharge. With the knowhow and data obtained in this phase changes in the hollow magnetron cathode system (SICMO) were planned and a spectrometer with fast acquisition in base of CCDs sensor was purchased.

In the second phase changes in the hollow magnetron cathode system (SICMO) were planned and implemented. A fast acquisition spectrometer Avantes in base of CCDs was integrated in a automated system for simultaneous data acquisition of the characteristic discharge curves and optical emission spectra. Studies of the discharge characteristics and optical emission spectrometry were performed for three different target materials and with various compositions of the discharge atmosphere with different mixtures of Ar, N₂ e C₂H₂.

Thin films were also produced from the different target materials with various compositions of the discharge atmosphere. The films' composition and structure were analyzed by atomic force microscopy, Rutherford Backscattering Spectroscopy and X-ray diffraction.

In a third phase some of the obtained data, namely traces of singularities in the $I_p(V)$ characteristic curves and slope changes in the log-log diagrams recommended a deeper study in order to correlate these singularities with those observed previously in other studies with other cathodes. This spectroscopic measurements played a major role that confirmed the

importance of the sputtering in terms of $I_p(V)$ curves as well as luminosity and electronic temperature curves.

This thesis is organized in six chapters. In chapter 1, Introduction, some topics of Applied Plasma Physics and Ion Beam Surface Interaction are presented which are relevant for this work. Namely abnormal glow discharges with magnetic field assistance and some topics of sputtering. Basic information of the experimental techniques used in the morphological and analytic characterization of the obtained films is also presented.

In the second chapter the different experimental configurations used in the work as well as the magnetron cathode are described. The integrated system that allows simultaneous acquisition of discharge characteristic and optical emission spectra, both in the physical or programming aspects are also shown.

In the third chapter the results are presented and an analysis of the characteristics curves and optical spectra and its evolution with the parameters of the discharge is done.

It was observed changes in macroscopic characteristics of the discharges; in electronic temperature estimated and in the intensities of the spectral lines of Ar and metal, when the threshold sputtering occurs. There was also a significant influence on the macroscopic characteristics of discharge of small concentrations of reactive gases ($\approx 1\%$). When acetylene is present it dominates the behavior of the discharge by poisoning the surfaces of the cathode target.

The correlation between the parameters of empirical model of Thornton, n and k , were also studied. The dependence of the adjusting parameters for the relation with single variable with different target materials, different discharge pressures and different compositions of the atmosphere of discharge are also studied in this chapter.

In the fourth chapter is shown a detailed study of the singularities in the $I_p(V)$, luminosity and deposition rate curves obtained with planar magnetron cathodes and a model that interprets these singularities is presented. These studies are compared with similar studies obtained for discharges of Ar on Cu, Al and Ti in hollow magnetron cathode.

In the fifth chapter some of the obtained thin films are described as well as some data of the composition, morphology and optical properties. The results obtained are correlated with the observations verified in chapter 3.

In chapter 6 the conclusions are presented.

Simbologia

CEFIEC	Centro de Física e Investigação Tecnologia
ITN	Instituto Tecnológico e Nuclear
DRX	Difracção de raio-X
METROVAC	Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo
SICMO	Sistema de Cátodo Oco
CCD	Charge-Couple Device
$I_p(V)$	Curva característica corrente-tensão a pressão constante
n	Parâmetro exponencial da Lei de Thornton
k	Coefficiente de proporcionalidade da Lei de Thornton
DC	Direct Current – Corrente continua.
RF	Radio Frequency – Frequência de Rádio
DLA	Descarga Luminescente Anómala
FTE_{El}	Função de transferência de energia em colisão binária elástica
m_e	Massa do electrão
m_a	Massa da partícula alvo
FTE_{Inel}	Função de transferência de energia em colisão binária inelástica
v_a	Velocidade da partícula alvo
ΔU	Variação de energia interna
h	Constante de Planck
ν	Frequência
γ_{eff}	Coefficiente de emissão secundária efectivo
Y	Rendimento de pulverização
E_0	Energia da partícula incidente
ϕ	Ângulo de incidência da partícula
$s_n(\varepsilon)$	Poder de paragem nuclear
E_{lim}	Energia de limiar de pulverização
$s_n^{KrC}(\varepsilon)$	Poder de paragem nuclear para a interacção Kr – C
ε	Energia reduzida
a_L	Raio de blindagem de Lindhard
a_B	Raio de Borh
ϕ_{max}	Ângulo de rendimento de pulverização máximo

E_{sp}	Energia de ligação superfície – projétil
\vec{F}	Força
q	Carga eléctrica
\vec{E}	Campo eléctrico
\vec{v}	Velocidade
\vec{B}	Campo magnético
ω_c	Frequência de ciclotrão
r_g	Raio de Lamoore
v_{\perp}	Componente perpendicular da velocidade
R	Raio de curvatura do campo magnético
v_{\parallel}	Componente paralelo da velocidade
v_d	Velocidade de deriva
A_t	Área total do alvo
Θ_t	Fracção da área do alvo coberta por composto não metálico
A_c	Área do substrato
Θ_c	Fracção da área do substrato coberta por composto não metálico
F_c	Fluxo de composto não metálico
F_m	Fluxo de átomos do metal
AFM	Atomic Force Microscope – Microscópio de Forças Atómicas
θ	Ângulo da lei de Bragg
d_{hkl}	Distância interplanar
E_{ij}	Diferença de energias entre o estado j e o estado i
ν_{ij}	Frequência do fóton emitido na transição j \rightarrow i
I'_{ij}	Energia emitida por unidade de volume por unidade de tempo
N_j	Número de átomos por unidade de volume no estado j
A_{ij}	Coeficiente de decaimento de Einstein
I_{ij}	Intensidade experimental
R_{ij}	Constante para um dado comprimento de onda
E	Módulo do campo eléctrico
d	Espessura da bainha catódica
l_{tc}	Livre percurso livre médio de troca de carga ressonante
k_B	Constante de Boltzmann

T_{Ar}	Temperatura do Árgon
σ_{tc}	Secção eficaz de troca de carga ressonante
RBS	Rutherford Back Scattering
R_a	Rugosidade media

Índice de matérias

Descargas luminescentes anómalas com cátodo magnetron – Descargas reactivas.....	I
Agradecimentos	III
Sumário.....	V
Abstract.....	IX
Simbologia.....	XI
Índice de matérias	XV
Índice de figuras	XVII
Índice de Tabelas	XXIII
1 Introdução.....	1
1.1 Descargas luminescentes anómalas	1
1.1.1 Descargas luminescentes anómalas em díodo DC	1
1.1.2 Estrutura da descarga luminescente anómala.	4
1.1.3 Processos no interior da descarga.....	6
1.1.4 Processos na superfície do cátodo – Efeito de emissão secundária de electrões.	12
1.1.5 Processos na superfície do cátodo – Pulverização catódica.	15
1.1.6 Descargas luminescentes anómalas em magnetron	20
1.2 Descargas luminescentes anómalas reactivas.....	23
1.3 Técnicas experimentais de caracterização.....	26
1.3.1 Microscopia de forças atómicas	26
1.3.2 Espectrometria de retrodispersão de Rutherford	29
1.3.3 Difrakção de raios-X.....	30
1.3.4 Espectroscopia óptica de emissão.....	32
2 Configurações experimentais	35
2.1 Sistema de Cátodo Magnetron Oco (SICMO).....	35
2.1.1 Primeira configuração.....	35
2.1.2 Cátodo magnetron oco	37
2.2 Filmes finos de AlN e TiN obtidos na primeira configuração do sistema SICMO..	38
2.3 Monocromador SPEX 1870	42
2.3.1 Automatização do monocromador SPEX.....	43
2.3.2 Optimização da óptica de entrada do Monocromador.....	45
2.4 Programa de controlo e aquisição integrado.....	47
2.5 Espectroscopia óptica de emissão com o monocromador SPEX	49

2.6	A segunda configuração do sistema SICMO	51
2.7	Espectrómetro AvaSpec 3648 USB2	52
2.8	O segundo programa de aquisição e controlo integrado	52
3	Estudo da descarga.....	57
3.1	Curvas características $I_p(V)$	57
3.1.1	Atmosfera de Ar.....	57
3.1.2	Mistura Ar e N_2	61
3.1.3	Mistura de Ar e C_2H_2	71
3.1.4	Mistura de Ar, N_2 e C_2H_2	78
3.1.5	Parâmetros n e k de Thornton	82
3.2	Espectroscopia óptica de emissão	91
4	Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”	95
4.1	Introdução	95
4.2	Singularidades nas características $I_p(V)$, sobre os cátodos planares em SEDLA II	95
4.2.1	Modelo e discussão	98
4.2.2	Reconfirmação experimental do modelo	104
4.3	Singularidades nas características $I_p(V)$, sobre os cátodos magnetron cilíndricos do tipo oco em SICMO	107
4.3.1	Medidas.....	107
4.3.1.1	Descargas para o sistema Ar-Ti	107
4.3.1.2	Descargas para o sistema Ar-Cu	113
4.3.1.3	Descargas para o sistema Ar-Al.....	117
4.3.1.4	Comparação das descargas Ar sobre alvos de Ti, de Cu e de Al.....	120
5	Filmes finos.....	123
5.1	Difracção de raios-X	124
5.2	Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford.....	127
5.3	Microscopia de Forças Atómicas.....	128
6	Conclusões	131
	ANEXOS	133
A.	Gráficos auxiliares	135
	Referências.....	145

Índice de figuras

Figura 1.1- Esquema da obtenção de uma descarga luminescente em corrente contínua.	2
Figura 1.2- Gráfico da formação da descarga luminescente em corrente contínua em atmosfera de Néon e à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa). Transcrito de [3].	3
Figura 1.3- Esquema das diferentes regiões de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa). Transcrito de [4]. .	5
Figura 1.4- Esquema simplificado dos principais processos que ocorrem na bainha catódica e na luminescência negativa. Transcrito de [2, 14].	7
Figura 1.5- Secções eficazes de processos colisionais em que o alvo são átomos de Árgon. As linhas contínuas são referentes a colisões de electrões: (1) colisões elásticas, (2) ionização, (3) excitação. As linhas a ponteadas são referentes a colisões com iões de Árgon: (4) transferência de carga ressonante, (5) colisões elásticas, (6) ionização, (7) excitação. As linhas a tracejado são referentes a colisões entre átomos de Árgon: (8) colisões elásticas, (9) ionização, (10) excitação. Transcrito de [16, 17].	11
Figura 1.6- Coeficiente de emissão secundária devido à colisão de iões (Ar^+) e átomos (Ar^0) de Árgon. As linhas a tracejado são para superfícies “limpas” e as linhas a cheio para superfícies “sujas”. Transcrito de [5].	14
Figura 1.7- Processos possíveis para o regime de pulverização perto do limiar. (a) Pulverização directa por colisão rasante. (b) Pulverização à segunda colisão dispersiva (secondary recoil ejection). (c) Múltiplas colisões do projectil arrancando um átomo à superfície por retroacção. (d) Após ser colocado em movimento um átomo da superfície sofre várias colisões até ser ejectado. Transcrito de [23].	16
Figura 1.8- Esquema de uma cascata linear de colisões. Transcrito de [2].	17
Figura 1.9- Rendimento de pulverização em função da energia dos iões incidentes para um feixe de iões de Árgon sobre uma superfície de Cobre e um ângulo de incidência normal à superfície. Transcrito de [23].	18
Figura 1.10- Rendimento de pulverização em função do ângulo de incidência do feixe de iões, para uma superfície de Cobre pulverizada por um feixe de Ar^+ . Transcrito de [25].	20
Figura 1.11- Movimento dos electrões sobre a influência de campo eléctrico e magnético. Transcrito de [26].	22
Figura 1.12- Fluxos de partículas no substrato. Os símbolos encontram-se explicados no texto. Transcrito de [32].	26

Figura 1.13- Esquema da cabeça de medida do microscópico de forças atômicas Explorer TMX2000 Topometrix. Transcrito de [2].	28
Figura 1.14- Fotografia do equipamento de Microscopia de Forças Atômicas.	29
Figura 2.1- Esquema do sistema SICMO na sua primeira configuração.	36
Figura 2.2- Fotografia do sistema SICMO na sua primeira configuração. 1) Câmara de carregamento. 2) Câmara de recepção. 3) Cátodo magnetrão oco. 4) Sistema de admissão de gases. 5) Fonte de alta tensão. 6) Bombas turbomoleculares. 7) Bombas rotatórias.	36
Figura 2.3- Esquema do cátodo magnetrão oco. 1) Magnetos. 2) Alvo catódico. 3) Isoladores.	37
Figura 2.4- Fotografia do cátodo magnetrão oco.	38
Figura 2.5- Gráfico da espessura dos filmes finos produzidos com alvo de alumínio a diferentes composições da atmosfera de descarga. Transcrito de [45].	39
Figura 2.6- Gráfico da espessura do filme depositado com a tensão de polarização do substrato. Transcrito de [45].	41
Figura 2.7- Broca de aço rápido revestida de filme fino de TiN. Deposição efectuada a 0,8 Pa de pressão total, 25% de N ₂ , 2 kW de potência eléctrica e -75 V de tensão de polarização....	42
Figura 2.8- Circuito conversor de impulsos. Transcrito de [47].	44
Figura 2.9- Esquema simplificado do sistema espectroscopia óptica de emissão. Transcrito de [47].	45
Figura 2.10- Esquema do sistema óptico de entrada no monocromador. Transcrito de [47].	46
Figura 2.11- Viste em corte do sistema óptico de entrada no monocromador. Transcrito de [47].	46
Figura 2.12- Representação gráfica da simulação do sistema óptico de entrada para uma largura da fenda de 0,125 mm e um comprimento de onda da luz incidente de 400 nm.	47
Figura 2.13- Espectros ópticos de emissão em quatro pontos experimentais da curva I _p (V) a 1 Pa com alvo de Titânio e 0% de N ₂ na atmosfera de descarga. a) V=224V e I=0,12 A b) V=279 V e I=0,51 A c) V=306 V e I=1,09 A d) V=337 V e I=3,10 A.	50
Figura 2.14- Esquema do sistema SICMO na sua nova configuração. 1) Cátodo oco. 2) Janela de Quartzo. 3) Fibra óptica. 4) Espectrómetro. 5) Computador de aquisição e controlo. 6) Fonte de alta tensão.	51
Figura 2.15- Interface do programa de aquisição e controlo para a aquisição de curvas características I _p (V) e espectroscopia óptica de emissão. Os componentes numerados encontram-se descritos no texto.	53
Figura 2.16- Interface do programa de aquisição e controlo para a produção de filmes finos e descargas de limpeza. Os componentes numerados encontram-se descritos no texto.	55

Figura 3.1- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Ti e atmosfera de Ar.....	58
Figura 3.2- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Cu e atmosfera de Ar.....	59
Figura 3.3- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Al e atmosfera de Ar.....	59
Figura 3.4- Curvas características $I_p(V)$ para os três materiais de alvo para as pressões totais de 0,5 Pa e 0.9 Pa.....	60
Figura 3.5- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Ti a diferentes pressões totais de descarga. a) 0,5 Pa b) 0,7 Pa c) 0,9 Pa	62
Figura 3.6- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Ti a 0,5 Pa de pressão total de descarga.	63
Figura 3.7- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de N_2 na atmosfera de descarga com alvo de Ti e 0,5 Pa de pressão total.....	64
Figura 3.8- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.	66
Figura 3.9- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de N_2 na atmosfera de descarga com alvo de Cu e 0,5 Pa de pressão total.....	67
Figura 3.10- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Al a 0,5 Pa de pressão total de descarga.	67
Figura 3.11- Tensão mínima uma descarga estável para diferentes pressões relativas de N_2 na atmosfera de descarga com alvo de Al e 0,5 Pa de pressão total.	69
Figura 3.12- Curvas $I_p(V)$ para os 3 materiais de alvo e a diferentes pressões relativas de Azoto na atmosfera de descarga para uma pressão total de 0,5 Pa.	70
Figura 3.13- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Acetileno com alvo de Ti a 0,5 Pa e 0,9 Pa de pressão total de descarga. a) 0,5 Pa b) 0,9 Pa	72
Figura 3.14- Tensão mínima uma descarga estável para diferentes pressões relativas de C_2H_2 na atmosfera de descarga com alvo de Ti e 0,5 Pa de pressão total.	73
Figura 3.15- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Acetileno com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.	74
Figura 3.16- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de C_2H_2 na atmosfera de descarga com alvo de Cu e 0,5 Pa de pressão total.	75
Figura 3.17- Curvas $I_p(V)$ para os alvos de Cu e Ti a diferentes pressões relativas de Acetileno na atmosfera de descarga para uma pressão total de 0,5 Pa.	77
Figura 3.18- Atmosferas de descarga estudadas neste trabalho.	78

Figura 3.19- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Árgon, Azoto e Acetileno com alvo de Ti a 0,5 Pa de pressão total de descarga.....	80
Figura 3.20- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Árgon, Azoto e Acetileno com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.....	81
Figura 3.21- Ajustes segundo lei de Thornton para a curva $I_p(V)$ com alvo de Cu e 5% de N_2 na atmosfera de descarga a 0,5 Pa.....	83
Figura 3.22- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$	84
Figura 3.23- Comparação entre os parâmetros dos ajustes obtidos para cada material de alvo e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).	85
Figura 3.24- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes pressões totais de descarga.....	86
Figura 3.25- Comparação entre os ajustes obtidos para as pressões totais de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).	87
Figura 3.26- Comparação entre os ajustes obtidos para as percentagens de Azoto na atmosfera de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).....	88
Figura 3.27- Comparação entre os ajustes obtidos para as percentagens de Acetileno na atmosfera de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).....	89
Figura 3.28- Comparação entre os ajustes obtidos para as várias misturas ternárias estudadas e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).	90
Figura 3.29- Gráfico da curva característica $I_p(V)$ e de intensidade luminosa para linhas duas linhas de Ar I e uma linha de Ti I para uma pressão total de descarga de 0,5 Pa e 0% de Azoto.....	92
Figura 3.30- Gráficos de curvas $I_p(V)$ e intensidades luminosas para duas linhas espectrais de Ar I e uma do metal do alvo. Pressão total de descarga de 0,5 Pa e 0% de Azoto. a) Alvo de Cu. b) Alvo de Al.....	93
Figura 3.31- Gráficos das curvas características $I_p(V)$ e de intensidades luminosas para o alvo de Ti, pressão de descarga de 0,5 Pa. a) 1% N_2 b) 10% N_2 c) 50% N_2 d) 100% N_2	94
Figura 4.1- Curvas $I_p(V)$ em descargas de Ar-Cu . Observar os degraus nas curvas para correntes entre 0,1 A e 0,2 A e entre os 300 V e 430 V. Transcrito de [2].....	96
Figura 4.2- Ampliação na zona dos degraus das curvas $I_p(V)$ da Figura 4.1 em descargas de Ar-Cu. Transcrito de [2].....	97
Figura 4.3- Variação da espessura do espaço escuro catódico d com a pressão e tensão. Gráfico transcrito[57].....	101
Figura 4.4- Gráfico da tensão de limiar, V_{lim} , de <i>degrau</i> em função da pressão de descarga com curvas de ajustes. Transcrito de [16].....	103

Figura 4.5- Comparação de curvas $I_p(V)$, com curvas de taxa de deposição em função da tensão de descarga. Transcrito de [16].	105
Figura 4.6- Comparação de curvas $I_p(V)$, com curvas de emissividade em função da tensão de descarga. Transcrito [16].	106
Figura 4.7- $I_p(V)$, para 0,5 Pa de Ar sobre Ti observando-se o degrau a 317V.	108
Figura 4.8- $\Delta I/\Delta V$, para a $I_p(V)$ da Figura 4.7. O pico a 317 V corresponde ao degrau.	108
Figura 4.9- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão para 0,5 Pa de Ar sobre Ti.	109
Figura 4.10- Intensidade luminosa das riscas do Ti em função da tensão para 0,5 Pa de Ar sobre Ti.	110
Figura 4.11- Temperatura de plasma em função da tensão para descarga de 0,5 Pa de Ar sobre Ti.	111
Figura 4.12- Intensidade luminosa do Ti relativa à do Ar em função da tensão para descarga de 0,5 Pa de Ar sobre Ti.	111
Figura 4.13- Intensidades luminosas do Ar em função da tensão para descargas de 0,5 Pa , 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Ti.	112
Figura 4.14- Temperaturas de plasma em função da tensão para descargas de 0,5 Pa , 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Ti.	113
Figura 4.15- Curvas $I_p(V)$ em escala linear, para 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Cu, observando-se degraus a cerca de 500 V.	114
Figura 4.16- Declives $\Delta I/\Delta V$, para as $I_p(V)$ da Fig. 15. Os picos a 500 V correspondem aos degraus.	114
Figura 4.17- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão em escala semilogarítmica, em descargas de Ar sobre Cu para as pressões indicadas.	115
Figura 4.18- Intensidade luminosa das riscas do Cu em função da tensão para as pressões indicadas de Ar sobre Cu.	116
Figura 4.19- Intensidade luminosa relativa ao Árgon das riscas do Cu em função da tensão para as pressões indicadas de Ar sobre Cu.	116
Figura 4.20- Temperatura de plasma em função da tensão descargas para as pressões de 0,5 Pa (preto), 0,7 Pa (vermelho) e 0,9 Pa (verde) de Ar sobre Cu.	117
Figura 4.21- Curvas $I_p(V)$ em escala logarítmica, para 0,5 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Al, observando-se vestígios de degraus a cerca de 400 V.	118
Figura 4.22- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão, em descargas de Ar sobre Al para as pressões indicadas.	119

Figura 4.23- Intensidade luminosa relativa ao Ar das riscas do Al em função da tensão para as pressões indicadas em gráficos linear e semilogarítmico.	120
Figura 5.1- Difractogramas das amostras depositadas com alvo de Alumínio. a) Amostra AWAL1. b) Amostra AWAL2. c) Amostra AWAL3. d) Amostra AWAL4- α . e) Amostra AWAL4- β	125
Figura 5.2- Difractogramas das amostras depositadas com alvo de Titânio e diferentes concentrações de Azoto na atmosfera de descarga. a) Amostra AWTI1. b) Amostra AWTI2. c) Amostra AWTI3.	126
Figura 5.3- Difractogramas dos filmes depositados em atmosfera de descarga ternária. a) Amostra AWTI4- α . b) Amostra AWTI4- β . c) Amostra AWTI5- α . d) Amostra AWTI5- β . .	127
Figura 5.4- Imagem topográfica de AFM das amostras AWAL3 e AWAL2. a) e b) Amostra AWAL3. c) e d) Amostra AWAL2.....	129
Figura 5.5- Perfil topográfico dos filmes finos observados em AFM. a) AWAL1 b) AWAL2 c) AWAL3 d) AWAL4 e) AWTI1 f) AWTI2 g) AWTI5- α h) AWTI5- β	130
Figura A. 1- Estudo gráfico do ajuste efectuado na Figura 3.22.	137
Figura A. 2- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes percentagens de Azoto na atmosfera de descarga.	139
Figura A. 3- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes percentagens de Acetileno na atmosfera de descarga.	141
Figura A. 4- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes misturas ternárias na atmosfera de descarga.	143

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Reacções em fase gasosa dos processos colisionais na descarga. Dados retirados de [2, 6, 15].....	8
Tabela 2.1- Correspondência entre os valores de “dose” usados e os valores de pressão relativa de Azoto.....	39
Tabela 4.1- Parâmetros necessários para o cálculo da tensão de limiar. Os valores de E_{lim} para o cobre e alumínio foram obtidos da referência [25]. Os valores de E_{lim} para o casos do NiTi é a média de E_{lim} para o Ti e Ni.....	103
Tabela 5.1- Parâmetros de deposição dos filmes finos. Todos os filmes foram produzidos a 1 kW e pressão total de descarga de 0,5 Pa.	123
Tabela 5.2- Composição em profundidade da amostra AWAL2.	128
Tabela 5.3- Análise de rugosidade dos filmes finos observados em AFM	129
Tabela 5.4- Análise de grão dos filmes finos observados em AFM.....	129

1 Introdução

Neste capítulo são apresentados alguns aspectos de Física de Plasmas mais relevantes para o enquadramento do trabalho. Nomeadamente são abordadas as descargas luminescentes anómalas do tipo dýodo e do tipo magnetrão, assim como os processos colisionais mais relevantes no interior da descarga e as características macroscópicas das mesmas.

São igualmente apresentados de forma resumida os fundamentos das técnicas experimentais de caracterização de filmes finos usados neste trabalho.

1.1 *Descargas luminescentes anómalas*

As descargas luminescentes anómalas têm várias aplicações, sendo a principal a nível tecnológico a produção de filmes finos com diferentes propriedades e para diferentes propósitos. Estas aplicações vão desde alteração estética de superfícies na indústria de joalharia, criação de filmes finos com elevada reflectividade óptica para indústria automóvel ou para instrumentação de física de partículas[1], filmes finos com elevada resistência ao desgaste ou com propriedades anticorrosivas[2], filmes finos para componentes electrónicos activos e passivos entre outras.

Estas descargas podem ser produzidas em diferentes configurações experimentais que vão desde as descargas DC do tipo dýodo e descargas DC do tipo magnetrão a descargas RF magnetrão ou dýodo. A configuração usada dependerá da aplicação e dos materiais a depositar, sendo que as descargas do tipo dýodo são hoje em dia muito pouco usadas em aplicações tecnológicas visto terem baixos rendimentos e normalmente produzirem filmes de menor aderência.

1.1.1 **Descargas luminescentes anómalas em dýodo DC**

O tipo mais simples de descarga luminescente anómala é a descarga de dýodo DC e assim é a mais conveniente para descrever os principais processos e regiões dentro da descarga.

É possível obter uma descarga luminescente anómala num sistema simples, ver Figura 1.1, constituído por dois eléctrodos em atmosfera rarefeita e aplicando uma diferença de potencial entre os dois eléctrodos. A tensão necessária, assim como a corrente eléctrica que se obtém,

1. Introdução

dependem do material do eléctrodo, da tensão catódica, da pressão e dos constituintes da atmosfera de descarga.

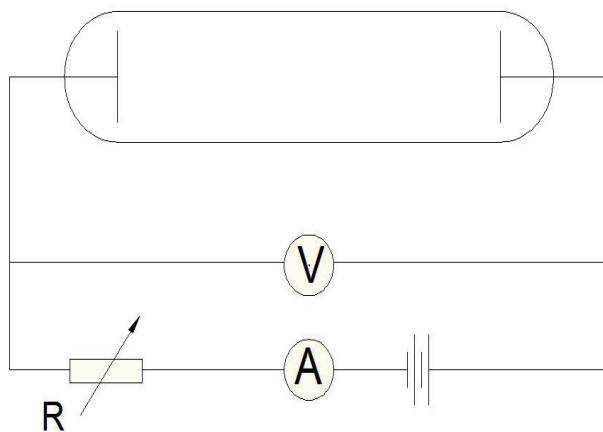


Figura 1.1- Esquema da obtenção de uma descarga luminescente em corrente contínua.

Nas descargas DC dípodo as pressões do gás de descarga encontram-se entre os 10^{-1} Pa e 10 Pa, sendo que mesmo na ausência de campo eléctrico o gás não é totalmente neutro devido à presença de electrões livres e iões produzidos nas interacções com a radiação cósmica e a radioactividade natural. Ao ser aplicada a diferença de potencial aos eléctrodos estes electrões e iões serão acelerados pelo campo eléctrico uniforme que se estabelece inicialmente. Por seu lado os electrões assim acelerados e através de processos colisionais irão produzir a ionização de átomos e moléculas da atmosfera de descarga, criando desta forma mais electrões livres e iões no gás de descarga que por sua vez serão igualmente acelerados criando-se eventualmente um processo de cascata.

Os iões positivos são acelerados pelo campo eléctrico na direcção da superfície do cátodo e ao colidirem com esta irão produzir electrões por emissão secundária. São assim introduzidos mais electrões livres no gás de descarga. Parte da energia e da carga adquirida pelos constituintes do gás de descarga é dissipada em colisões com as paredes da câmara de vácuo e com os eléctrodos.

Quando os processos de criação de carga equilibram os processos de recombinação e escape de carga termina o regime transiente e obtém-se uma descarga autónoma.

1. Introdução

Inicialmente e para pequenos valores de tensão observa-se uma pequena corrente eléctrica devido à colecção pelos eléctrodos das cargas eléctricas primárias presentes no gás, encontrando-se a descarga no regime de Townsend. Com a subida da tensão aplicada ir-se-á registar um aumento da corrente eléctrica com o aumento do fluxo de cargas eléctricas que chegam aos eléctrodos. Este incremento na corrente eléctrica deve-se tanto a um aumento da eficiência da colecção das cargas eléctricas primárias, i.e. electrões livres e iões presentes no gás de descarga, assim como ao aumento da produção de cargas eléctricas produzidas pelos electrões acelerados na direcção do ânodo em cascatas de ionização e electrões emitidos da superfície do cátodo por emissão secundária devido à colisão de iões e átomos energéticos.

A partir de certo valor de tensão os electrões emitidos da superfície do cátodo produzem cascatas de ionização suficientemente longas para equilibrarem as perdas de carga em processos de recombinação e escape para as paredes da câmara. A descarga deixa de depender das cargas eléctricas ditas primárias e dá-se a passagem de uma descarga do regime de Townsend para uma descarga autosustentada, em regime de luminescência anómala (DLA). Na Figura 1.2 observa-se a evolução das descargas num sistema em que a transição referida ocorre aos 600 V. Designamos neste trabalho as tensões catódicas negativas pelo módulo do seu valor. Consideramos, excepto quando dito em contrário, que os ânodos e paredes estão à massa ou ao potencial 0 V.

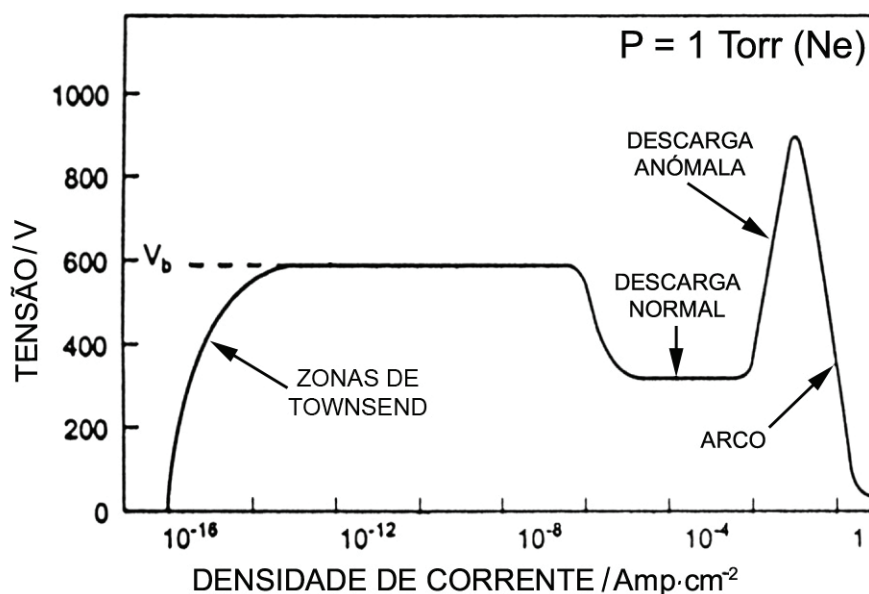


Figura 1.2- Gráfico da formação da descarga luminescente em corrente contínua em atmosfera de Néon e à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa). Transcrito de [3].

1. Introdução

Se a partir da situação de DLA se continuar a subir a tensão eléctrica a corrente continuará a subir até que aos processos de emissão secundária se juntam processos de emissão termiónica de electrões e iões no cátodo criando-se um novo tipo de avalanche e passando-se ao regime de arco que é normalmente caracterizado por baixos valores de tensão e elevados valores de corrente eléctrica.

Se por outro lado se descer a tensão da descarga quando esta se encontra no regime de descarga anómala, esta irá entrar em regime de descarga normal e à medida que a potência diminui o plasma deixa de cobrir toda a superfície do cátodo.

Os processos de pulverização catódica funcionam normalmente no regime de descarga anómala e é nesse regime que se insere o presente trabalho.

1.1.2 Estrutura da descarga luminescente anómala.

As descargas luminescentes anómalas não são uniformes em toda a sua extensão, sendo constituídas por várias zonas luminescentes e zonas escuras. Esta estrutura diferenciada resulta dos processos dominantes em cada zona e que condicionam as densidades de carga. É a interacção entre as densidades de carga e o campo electromagnético que acaba por levar ao estado estacionário e estrutura da descarga, afectando igualmente o campo eléctrico em cada região, como se pode ver na Figura 1.3.

1. Introdução

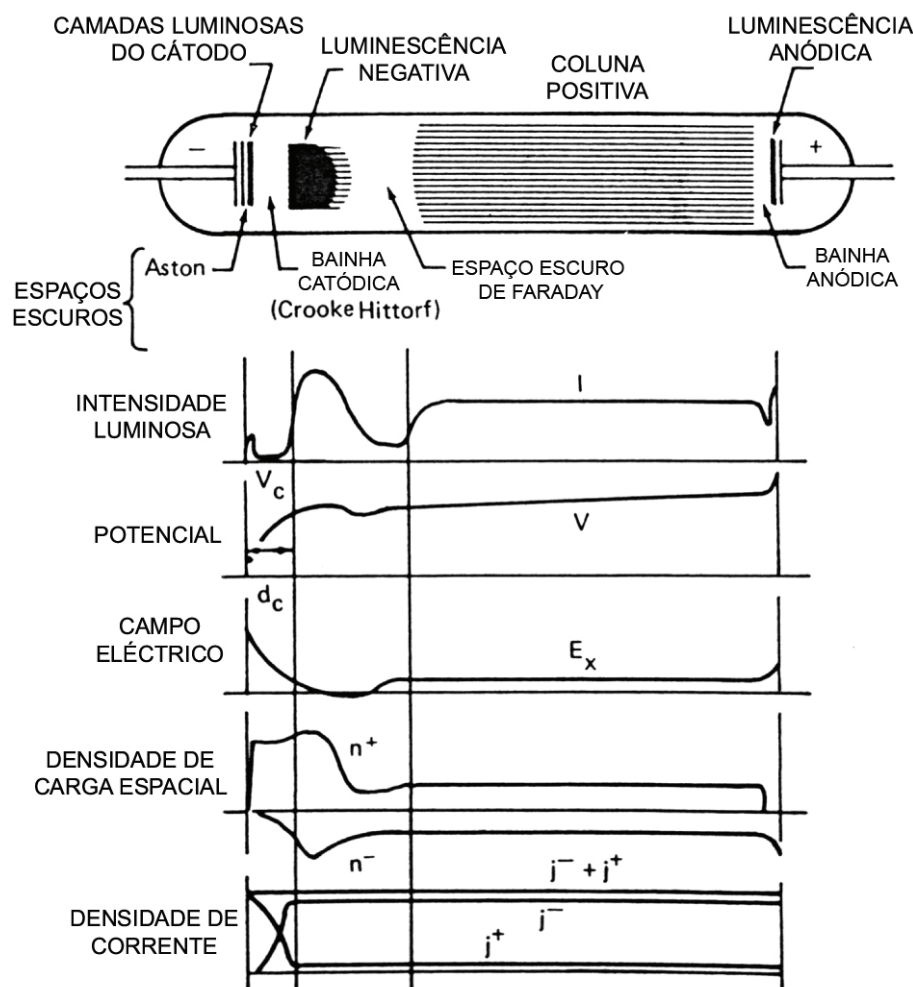


Figura 1.3- Esquema das diferentes regiões de uma descarga luminescente em corrente contínua, num tubo de 50 cm com Néon à pressão de 1 Torr ($1,3 \times 10^2$ Pa). Transcrito de [4].

Partindo do cátodo para o ânodo e apenas referindo as regiões mais significativas tem-se a bainha catódica que é a região onde se verifica a maior queda de tensão na descarga. Nesta região os electrões emitidos pela superfície do cátodo são acelerados pelo campo eléctrico e em colisões com os átomos da atmosfera de descarga criam iões positivos por impacto electrónico.

A razão para se verificar a maior queda de tensão nesta região da descarga prende-se com o facto de os electrões terem uma massa muito inferior para a mesma carga eléctrica do que os iões e assim terem uma maior mobilidade afastando-se do cátodo mais rapidamente que os iões se aproximam do mesmo. Este facto cria uma maior densidade de carga positiva na bainha catódica, como se pode observar na figura acima, que acaba por fazer um efeito de blindagem do cátodo em relação ao resto da descarga. A maior parte da energia fornecida à descarga pela fonte de tensão é depositada nesta região da descarga na aceleração dos electrões para longe do cátodo e dos iões em sentido contrário. Por outro lado os iões ao

1. Introdução

colidirem com o cátodo irão provocar a emissão de electrões secundários, que irão continuar o ciclo de criação de carga, e a partir de certas energias o arranque de átomos e aglomerados do material do cátodo que também serão introduzidos na atmosfera de descarga.

Depois da bainha catódica encontra-se a região da luminescência negativa, região como o nome indica é uma área de forte emissão luminosa. Nesta região e devido ao efeito de blindagem referido atrás o campo eléctrico é muito baixo e por conseguinte não acelerando significativamente as cargas eléctricas. Desta forma os electrões irão perdendo muita da energia ganha na bainha catódica por sucessivas colisões com os constituintes da atmosfera de descarga até que as suas energias têm uma secção eficaz de excitação maior do que a de ionização. A luz que se observa deve-se à passagem para o estado fundamental dos constituintes da atmosfera de descarga devido a uma maior taxa de excitação dos estados atómicos e/ou moleculares dos constituintes da atmosfera.

De seguida encontra-se o espaço escuro de Faraday, uma região escura onde os electrões, depois de terem depositado a maior parte da sua energia na área anterior, são lentamente acelerados pelo campo fraco até atingirem novamente energias para procederem de novo à excitação de estados atómicos e moleculares e assim criando a região seguinte, ou seja a coluna positiva.

Nem todas as regiões acima descritas e presentes na Figura 1.3 se encontram sempre presentes. De facto se diminuir a distância entre os eléctrodos o espaço escuro de Faraday e a coluna positiva vão gradualmente diminuindo de tamanho até que desaparecem completamente.

Nas descargas estudadas neste trabalho são observadas as regiões da bainha catódica e da luminescência negativa. Junto da luminescência negativa observa-se uma região de menor luminosidade que se interpreta como a passagem da luminescência negativa para a coluna positiva.

1.1.3 Processos no interior da descarga

Existem um grande número de processos microscópicos no interior da descarga e na interface descarga – cátodo que vão determinar as características macroscópicas da mesma, tais como curvas corrente – tensão ($I_p(V)$) e parâmetros como por exemplo taxas de arranque e deposição do material do alvo, emissividade óptica e temperatura das superfícies e dos gases e das espécies envolvidas na descarga.

1. Introdução

Nas descargas os diferentes processos desenrolam-se em paralelo, i.e. simultaneamente e competindo pela energia disponível, e em série, ou seja o mesmo electrão que provoca a ionização poderá de seguida provocar uma excitação de um outro átomo ou um átomo do gás de descarga poderá ser elevado a um estado energético metaestável para depois ser ionizado numa segunda colisão.

É devido a este elevado número de processos, muitas vezes interligados entre si, que torna difícil a obtenção de um modelo analítico que permita descrever integralmente a descarga luminescente anómala. Nos últimos anos têm-se desenvolvido vários trabalhos de simulação computacional que têm permitido a compreensão de muitos aspectos e processos importantes para o comportamento das descargas[5-13].

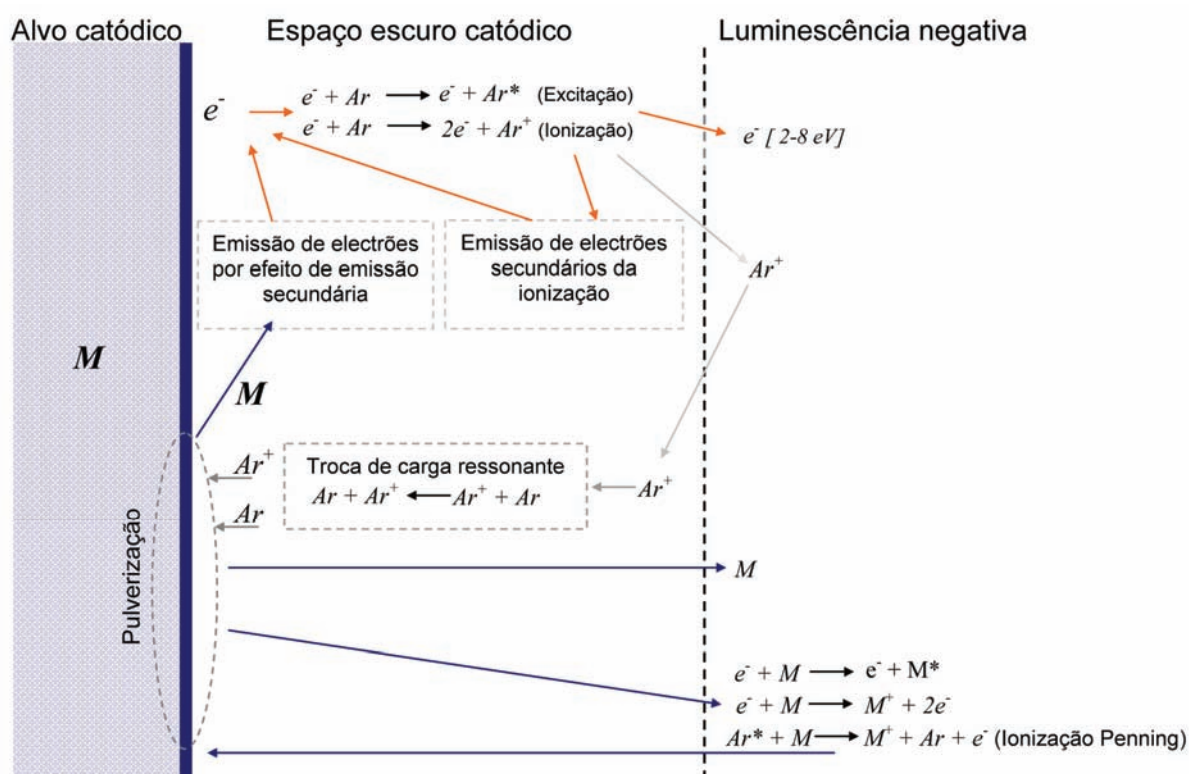


Figura 1.4- Esquema simplificado dos principais processos que ocorrem na bainha catódica e na luminescência negativa. Transcrito de [2, 14].

Na Tabela 1.1 e na Figura 1.4 apresentam-se alguns dos principais processos presentes na descarga.

1. Introdução

Tabela 1.1- Reacções em fase gasosa dos processos colisionais na descarga. Dados retirados de [2, 6, 15].

Colisões electrónicas		
Tipo	Reacção genérica	Exemplo
Ionização	$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$	$e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+$ $e^- + O_2 \rightarrow 2e^- + O_2^+$
Recombinação	$e^- + A^+ \rightarrow A$ $e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$	$e^- + O^+ \rightarrow O$ $e^- + Ar^+ \rightarrow Ar + h\nu$
Captura electrónica	$e^- + A \rightarrow A^-$	$e^- + F \rightarrow F^-$ $e^- + SF_6 \rightarrow SF_6^-$
Excitação	$e^- + A \rightarrow A^*$	$e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar^*$ $e^- + N_2 \rightarrow e^- + N_2^*$
Dissociação	$e^- + AB \rightarrow e^- + A^* + B^*$ $e^- + A_2 \rightarrow e^- + A^- + A^+$	$e^- + CF_4 \rightarrow e^- + CF_3^* + F^*$ $e^- + N_2 \rightarrow e^- + N^- + N^+$
Ionização dissociativa	$e^- + AB \rightarrow 2e^- + A + B^+$	$e^- + CF_4 \rightarrow 2e^- + F + CF_3^+$
Outras colisões		
Tipo	Reacção genérica	
Troca de carga ressonante	$A + A^+ \rightarrow A^+ + A$	
Troca de carga não ressonante	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	
Ionização Penning	$A^* + B \rightarrow e^- + A + B^+$	
Ionização por colisão metestável-metaestável	$A^* + B^* \rightarrow e^- + A^+ + B$	
Fotoionização	$A + h\nu \rightarrow e^- + A^+$	

Devido à sua alta razão carga/massa os electrões reagem mais depressa a alterações da tensão eléctrica e são os precursores de muitos dos fenómenos no interior da descarga. Dentro dos fenómenos de colisão de electrões com os constituintes do gás de descarga encontra-se igualmente a colisão elástica. Com base nas leis de conservação de energia e de momento linear e considerando os átomos do gás em repouso obtém-se a função de transferência de energia de uma colisão binária elástica, dada pela equação 1.1, que permite calcular a razão entre a energia ganha pelo átomo em função da energia inicial do electrão.

1. Introdução

$$FTE_{El} = \frac{4m_e m_a}{(m_e + m_a)^2} \quad (1.1)$$

Calculando para o caso de uma colisão elástica de um electrão com um átomo de Árgon obtém-se um valor da ordem de 5×10^{-5} . Ou seja devido à grande diferença de massas a colisão não transfere praticamente energia para o átomo de Árgon e produz um desvio na direcção do movimento do electrão, restringindo de certa forma o movimento dos electrões na direcção do campo, da mesma forma que os electrões de condução num sólido vêm a sua velocidade de deriva diminuída por colisões com a rede cristalina.

No caso de colisões binárias inelásticas além de haver transferência de energia cinética há também alteração de energia interna de pelo menos uma das partículas envolvidas, podendo-se tratar de excitação de estados electrónicos, vibracionais ou rotacionais, de ionização, dissociação, entre outros.

A fracção de energia cinética transferida nestes casos entre um electrão e um átomo ou molécula, inicialmente em repouso, depende da alteração da energia interna da partícula alvo. A fracção de energia cinética transferida obtém-se utilizando os princípios de conservação de momento linear e de energia e é dada pela seguinte equação[4]:

$$FTE_{Inel} = \frac{m_a v_a^2}{m_e} \left(\frac{2m_a v_a}{\frac{m_a}{m_e} (m_a + m_e) v_a^2 + 2\Delta U} \right)^2 \quad (1.2)$$

Onde v_a e ΔU são a velocidade adquirida e a variação de energia interna da partícula alvo respectivamente.

Na ionização um electrão com a energia necessária ao colidir com um átomo, molécula ou um ião remove um outro electrão da partícula alvo. Dos processos colisionais entre electrões e as partículas do gás de descarga o mais importante para a manutenção da descarga é a ionização visto que por um lado cria mais electrões livres que poderão continuar o processo de aceleração pelo campo eléctrico e produzir mais ionizações. Por outro lado cria os iões positivos que ao colidirem com a superfície do alvo provocam a emissão de electrões por efeito de emissão secundária que serão injectados na descarga produzindo mais um ciclo de colisões e ionizações.

A recombinação, processo inverso ao da ionização, acontece quando um electrão interage com um ião positivo e é capturado por este criando uma partícula neutra ou um ião de menor

1. Introdução

grau de ionização. A recombinação electrão – ião positivo exige a presença de um terceiro corpo, seja pela emissão de um fóton, seja pela formação de um dímero intermédio que dissocia ou ainda por um processo sobre superfícies.

A excitação ocorre quando a partícula alvo absorve a energia necessária para elevar a sua energia interna para um nível superior de energia, ficando a partícula alvo num estado excitado. Este nível superior de energia pode ser um estado electrónico, vibracional ou rotacional dependendo da partícula alvo e da diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado e da energia do electrão que colide com a partícula do gás de descarga.

Os estados excitados são normalmente instáveis e a partícula tende a voltar rapidamente ao seu estado fundamental, através de uma ou várias transições, com tempos de vida que, na maioria dos casos, se encontram na ordem dos nanosegundos às centenas de nanosegundos. Cada transição para um nível de energia inferior é acompanhada da emissão de um fóton cuja energia é bem definida e igual à diferença de energias dos níveis envolvidos.



Alguns dos estados excitados, ditos de metaestáveis, têm tempos de vida média muito superiores, sendo a transição para o estado fundamental de probabilidade de ocorrência muito baixa e podendo ter grande influência no comportamento na descarga. Enquanto os outros estados excitados tem um tempo de vida média muito pequeno fazendo com que seja muito improvável que a partícula entre noutro processo colisional antes de voltar ao estado fundamental, no caso dos estados metaestáveis tal situação já não é verdadeira. Assim é possível um átomo passar para um estado excitado metaestável numa primeira colisão e ser ionizado numa segunda colisão, sendo que a energia necessária para a ionização nesta situação é inferior ao caso de um átomo no estado fundamental.

Quando se encontram presentes moléculas no gás de descarga a dissociação por impacto electrónico é igualmente um processo importante visto que introduz no gás de descarga novas espécies que poderiam não estar presentes inicialmente.

O tipo de processo que se verifica numa colisão com o electrão vai depender do tipo de partícula alvo (átomo, molécula, etc.) da energia do electrão envolvido e da secção eficaz dos processos possíveis. À excepção da colisão elástica todos os processos tem um limiar de energia que corresponde à energia mínima necessária para ocorrer o processo em questão. É possível observar a secção eficaz de alguns dos processos com átomos de Árgon na Figura 1.5.

1. Introdução

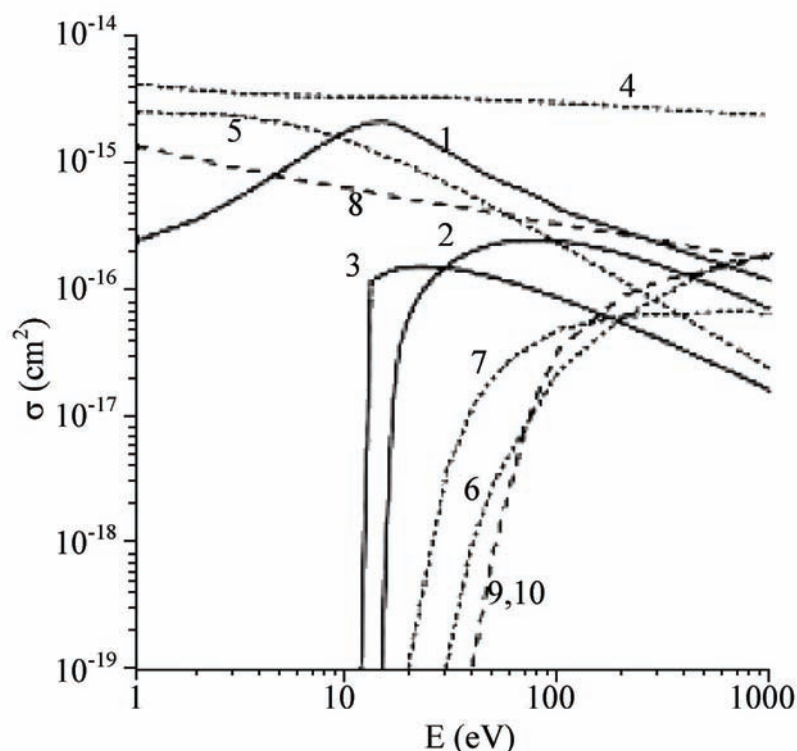


Figura 1.5- Secções eficazes de processos colisionais em que o alvo são átomos de Árgon. As linhas contínuas são referentes a colisões de electrões: (1) colisões elásticas, (2) ionização, (3) excitação. As linhas a ponteadas são referentes a colisões com iões de Árgon: (4) transferência de carga ressonante, (5) colisões elásticas, (6) ionização, (7) excitação. As linhas a tracejado são referentes a colisões entre átomos de Árgon: (8) colisões elásticas, (9) ionização, (10) excitação. Transcrito de [16, 17].

Alguns dos processos colisionais que não envolvem electrões livres também têm grande importância para o comportamento e características macroscópicas da descarga. Um destes processos é a troca de carga ressonante em que um ião energético ao colidir com um átomo neutro da mesma espécie perde o electrão para o átomo e ambas as partículas não alteram de forma significativa a sua energia cinética ou direcção. Este processo é responsável por o alvo ser bombardeado não só por iões como por átomos neutros rápidos e pelo facto de a energia com que estas partículas atingem o cátodo ser apenas uma fracção da tensão aplicada à descarga [5, 6, 18-20].

O processo de troca de carga não ressonante é semelhante ao processo anterior, mas neste caso o ião e o átomo envolvidos na colisão são de elementos diferentes.

A ionização Penning pode ocorrer numa colisão entre um átomo, normalmente do gás de descarga, num estado metaestável colide com um átomo de outro elemento, normalmente um átomo do material do alvo, e a energia do estado metaestável é transferida para o outro átomo

1. Introdução

ionizando-o. Este processo só é possível se a energia do estado metaestável for superior à energia de ionização do átomo alvo.

Quer o processo de troca de carga não ressonante quer o processo de ionização Penning são importantes ao criarem iões positivos do material do alvo.

1.1.4 Processos na superfície do cátodo – Efeito de emissão secundária de electrões.

Existem vários processos na interface cátodo – descarga que são de extrema importância para a manutenção da descarga e para o seu comportamento macroscópico, nomeadamente a emissão de electrões por efeito de emissão secundária e o arranque de matéria do alvo (*Sputtering*).

A emissão de electrões da superfície do cátodo por efeito de emissão secundária é normalmente descrita por um modelo em três etapas, nomeadamente excitação electrónica, transporte do electrão para a superfície e por fim a sua ejeção da interface. De notar que a separação do processo nestas etapas serve apenas o propósito de simplificar a descrição e que os eventos na superfície ocorrem normalmente num único passo[5].

A emissão de electrões a partir da superfície pode ocorrer quando esta é bombardeada por iões, átomos, electrões ou fotões, sendo que a diferença com a partícula que atinge a superfície se verifica na primeira etapa do modelo já referido, ou seja na excitação electrónica.

Nas descargas anómalas estudadas as contribuições mais significativas para a emissão de electrões do cátodo devem-se ao impacto das partículas pesadas ou seja de iões, do gás de descarga ou do próprio material do alvo, e de átomos rápidos, do gás de descarga[5].

Para as situações de impacto pelas partículas pesadas os electrões da superfície ou do projectil ganham energia através de interacções de Coulomb entre os electrões e os núcleos por mecanismos que se podem agrupar em dois grupos, um processo potencial e outro cinético, dependendo da origem da energia transmitida aos electrões.

No caso do processo dito potencial a energia transferida para os electrões resulta da energia interna trazida pelo ião ou pelo átomo num estado excitado através de um processo de Auger com dois electrões.

No caso do processo dito cinético os electrões emitidos ganham a energia através de interacções do campo de Coulomb variável no tempo entre o núcleo e os electrões do projectil e da superfície[5].

1. Introdução

Ao número de electrões secundários emitidos pela superfície por partícula incidente chama-se coeficiente de emissão secundária de electrões ou simplesmente coeficiente de emissão secundária. A cada tipo de partícula incidente na superfície do cátodo corresponde um coeficiente de emissão secundária que corresponde a um valor médio do número de electrões emitidos pela superfície por cada partícula incidente.

O coeficiente de emissão secundária depende de muitos parâmetros, quer do projectil quer da superfície. Dentro das características do projectil mais relevantes para o efeito de emissão secundária encontram-se para as partículas pesadas o seu estado de ionização ou de excitação electrónica, a sua massa e velocidade, e se a partícula é um átomo, molécula ou aglomerado de átomos (*cluster*). Quando a ejeção de electrões se deve à colisão de electrões energéticos ou fotões o coeficiente de emissão secundária depende da energia da partícula incidente. Dentro das características da superfície mais relevantes encontra-se a sua composição química, temperatura, composição atómica e electrónica e a magnitude dos campos eléctricos na região superficial. Alguns aspectos da geometria da superfície podem igualmente ser importantes, como é o caso do ângulo de incidência dos projecteis na superfície[5].

Nas descargas anómalas a emissão de electrões da superfície do cátodo deve-se principalmente à colisão de iões e átomos rápidos[5, 18, 20, 21]. Phelps et al[21] recolheram um grande conjunto de dados experimentais na literatura sobre coeficientes de emissão secundária para iões de Árgon e átomos rápidos de Árgon de vários materiais metálicos limpos de contaminantes devido a adsorção química e para vários materiais metálicos expostos a várias concentrações de Oxigénio, vapor de água, ar ou contaminantes não especificados. Com os dados assim compilados efectuaram ajustes, ver Figura 1.6, para as superfícies “limpas” e “sujas” para colisões de Ar^+ e átomos de Ar com a superfície que têm sido usados frequentemente em trabalhos de simulação e modelização das descargas anómalas[5, 18-20].

1. Introdução

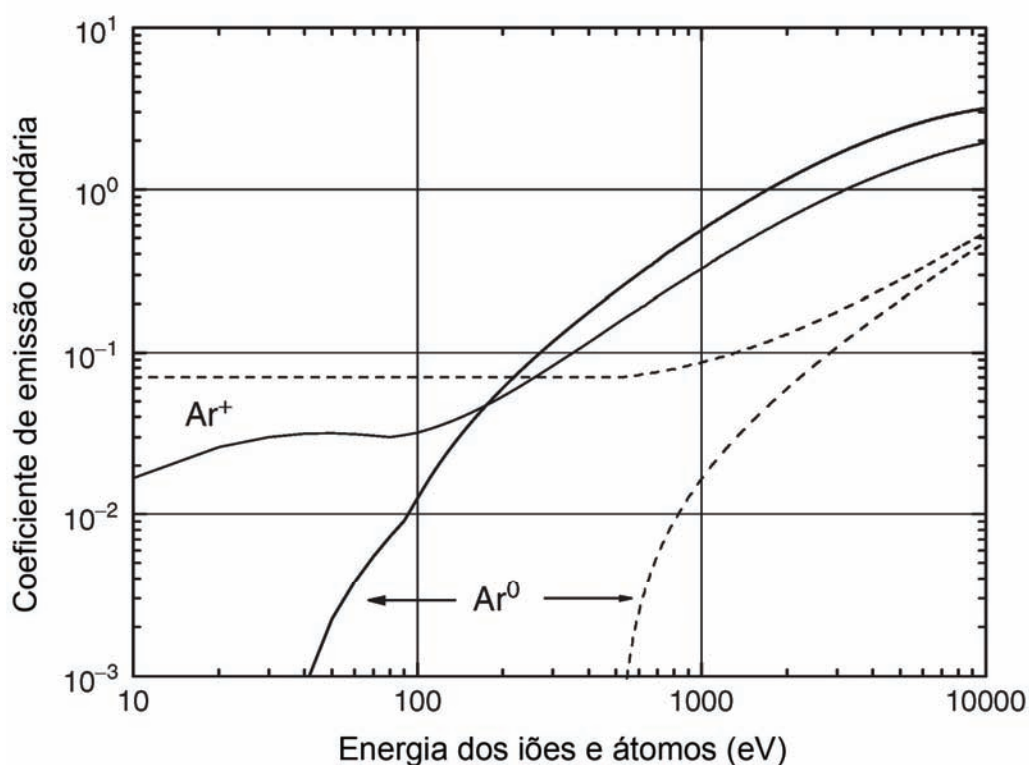


Figura 1.6- Coeficiente de emissão secundária devido à colisão de iões (Ar^+) e átomos (Ar^0) de Árgon. As linhas a tracejado são para superfícies “limpas” e as linhas a cheio para superfícies “sujas”. Transcrito de [5].

É de realçar que para o caso das superfícies “limpas” o coeficiente de emissão secundária devido aos iões é praticamente constante até energias da ordem dos 800 eV, subindo de seguida para valores superiores de energia. Por outro lado o coeficiente de emissão secundária para os átomos aparenta ter um limiar de energia também perto do 800 eV e cresce rapidamente até se aproximar dos valores para os iões para valores de energia de keV.

O coeficiente de emissão secundária para as superfícies “sujas” por impacto iónico é menor que para o caso das superfícies “limpas” e tem um comportamento menos constante entre os 10 eV e os 100 eV para depois subir de forma mais acentuada passando a ser superior ao das superfícies “limpas” perto dos 300 eV. No caso do coeficiente de emissão secundária por átomos de Árgon para as superfícies “sujas” apresenta igualmente um limiar de energia mas agora para um valor de cerca de 40 eV e crescendo de forma mais acentuada, sendo mesmo mais elevado que os coeficientes para o impacto iónico quer de superfícies “limpas” quer de “sujas”.

No caso das descargas anómalas estudadas neste trabalho as energias dos iões e átomos que incidem na superfície do cátodo serão sempre inferiores a 1 keV, visto que as tensões aplicadas à descarga são sempre inferiores a este valor.

1. Introdução

É costume na literatura definir um coeficiente de emissão secundária efectivo ou aparente, γ_{eff} , que corresponde ao número total médio de electrões emitidos pela superfície por número de iões positivos que incidem na mesma[18, 20, 21]. O coeficiente de emissão secundária efectivo depende fortemente das condições da descarga pois são estas que irão determinar o número e tipo de partículas que incidem no cátodo assim como as energias destas.

Por outro lado a descarga depende fortemente do coeficiente de emissão secundária efectivo visto que determina o número de electrões injectados na descarga, que irão ionizar o gás e por sua vez são estes iões e átomos rápidos resultantes da colisão dos iões com os átomos do gás que irão colidir com o alvo e assim realimentar o novo ciclo de injeção de electrões na descarga.

1.1.5 Processos na superfície do cátodo – Pulverização catódica.

Quando partículas colidem com uma superfície podem desencadear a emissão de átomos, moléculas ou agregados do material da mesma. Este é um processo complexo que depende da natureza, energia e ângulo de incidência do projectil e da natureza da superfície, nomeadamente da matriz sólida e dos elementos que a compõem. No caso das descargas anómalas luminescentes este processo ocorre principalmente na superfície do cátodo e designa-se por pulverização catódica.

É este processo que permite a utilização de descargas anómalas para a produção de filmes finos visto que o material emitido pelo alvo irá, sob certas condições de pressão e distância cátodo – substrato e características da superfície do substrato, aderir a superfícies colocadas na proximidade do cátodo.

Para elevadas energias de incidência a teoria exacta de Sigmund é válida mas não explica o comportamento de limiar de pulverização verificado às baixas energias. Para o modelo representar o comportamento de limiar é necessário efectuar correcções multiplicando o modelo com factores empíricos ou semiempíricos[22].

Nas descargas anómalas a pulverização catódica deve-se principalmente à colisão com a superfície de átomos, moléculas e iões. A intensidade do processo depende da massa, energia e fluxo de partículas incidentes.

Pode-se dividir os processos de pulverização catódica em três regimes distintos:

- Pulverização perto do limiar – Regime preferencial para baixas energias de incidência e/ou iões leves.
- Cascata linear de colisões.

1. Introdução

- Cascata não linear de colisões (“spike”) – Regime para energias elevadas de incidência e iões pesados.

Nas descargas anómalas os regimes predominantes são o regime perto do limiar e a cascata linear de colisões devido à massa intermédia dos gases de descarga e as relativamente baixas energias de incidência verificadas devido à troca de carga ressonante como anteriormente referido.

No regime de pulverização perto do limiar a pulverização poder ser descrita por um conjunto de processos simples, ver Figura 1.7, em que não se desenvolvem cascatas de colisões dentro do sólido. O tipo de processo que ocorre depende do ângulo de incidência e da razão de massas entre o projectil e os constituintes do alvo.

No regime de pulverização de cascata linear de colisões apenas uma fracção do volume do material do alvo é considerada e são postos em movimento através de sucessivas colisões binárias, sendo criado um fluxo de átomos do alvo dentro do sólido com uma distribuição isotrópica. O fluxo de átomos deixa de ser isotrópico para baixas energias de incidência.

Na Figura 1.8 está representado um processo de pulverização no regime de cascata linear de colisões com a partícula incidente a penetrar no sólido. A partícula projectil sofre uma série de colisões acabando por ficar dentro do sólido. Neste processo um ou mais átomos do alvo podem ganhar energia suficiente para vencer a barreira superficial e serem ejectados da superfície para a descarga.

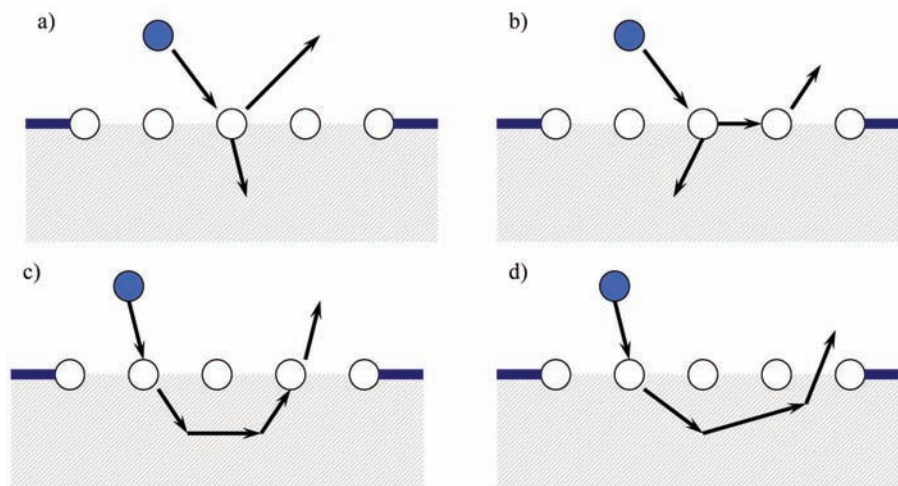


Figura 1.7- Processos possíveis para o regime de pulverização perto do limiar. (a) Pulverização directa por colisão rasante. (b) Pulverização à segunda colisão dispersiva (secondary recoil ejection). (c) Múltiplas colisões do projectil arrancando um átomo à superfície por retroacção. (d) Após ser colocado em movimento um átomo da superfície sofre várias colisões até ser ejectado. Transcrito de [23].

1. Introdução

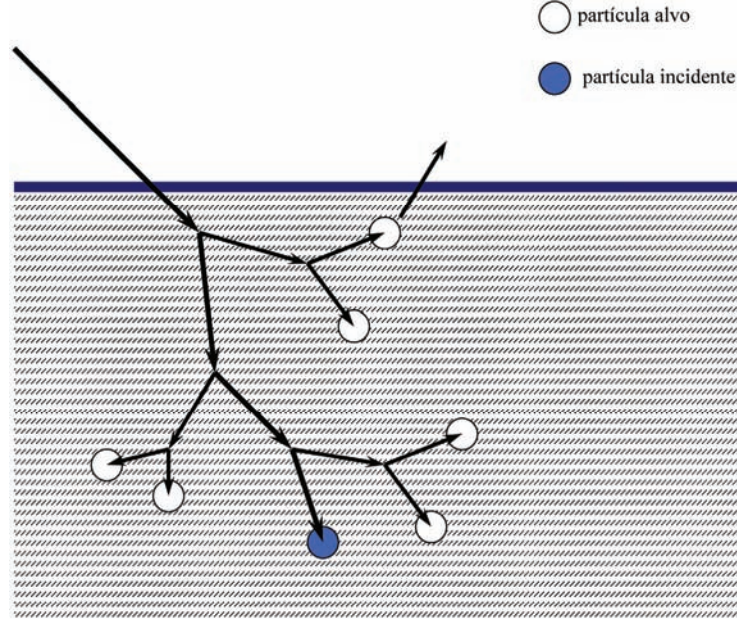


Figura 1.8- Esquema de uma cascata linear de colisões. Transcrito de [2].

O rendimento de pulverização é definido como o número médio de átomos que deixa a superfície por cada partícula que incide no alvo, podendo ser quantificado pela fórmula semiempírica de Bohdansky[23, 24] para a incidência normal:

$$Y(E_0, \phi = 0) = Q \cdot s_n(\varepsilon) \cdot \left[1 - \left(\frac{E_{\text{lim}}}{E_0} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \cdot \left(1 - \frac{E_{\text{lim}}}{E_0} \right)^2 \quad (1.4)$$

onde ϕ é o ângulo de incidência do projectil, Q é um parâmetro de ajuste, $s_n(\varepsilon)$ é o poder de paragem nuclear, E_0 é a energia de incidência, E_{lim} é a energia de limiar de pulverização.

Em muitos casos, como referido nas anteriores referencias, $s_n(\varepsilon)$ pode ser descrito com boa aproximação pelo potencial correspondente à interacção $K_r - C$, que é dado por:

$$s_n^{K_r C}(\varepsilon) = \frac{0,5 \cdot \ln(1 + 1,2288\varepsilon)}{\varepsilon + 0,1728\sqrt{\varepsilon} + 0,008\varepsilon^{0,1504}} \quad (1.5)$$

onde ε é a energia reduzida, dada por:

$$\varepsilon = E_0 \cdot \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{a_L}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2} \quad (1.6)$$

1. Introdução

com m_1 e m_2 as massas do projectil e do constituinte do alvo respectivamente e a_L é conhecido por raio de blindagem de Lindhard, dado por:

$$a_L = a_B + \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{\frac{1}{3}} \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

em que Z_1 e Z_2 nas equações 1.6 e 1.7 representam os número atômicos da partícula incidente e do constituinte do alvo respectivamente.

Na Figura 1.9 pode-se observar resultados experimentais e de simulações para o rendimento de pulverização em função da energia para incidência normal para o caso de um feixe de iões de Árgon sobre uma superfície de Cobre.

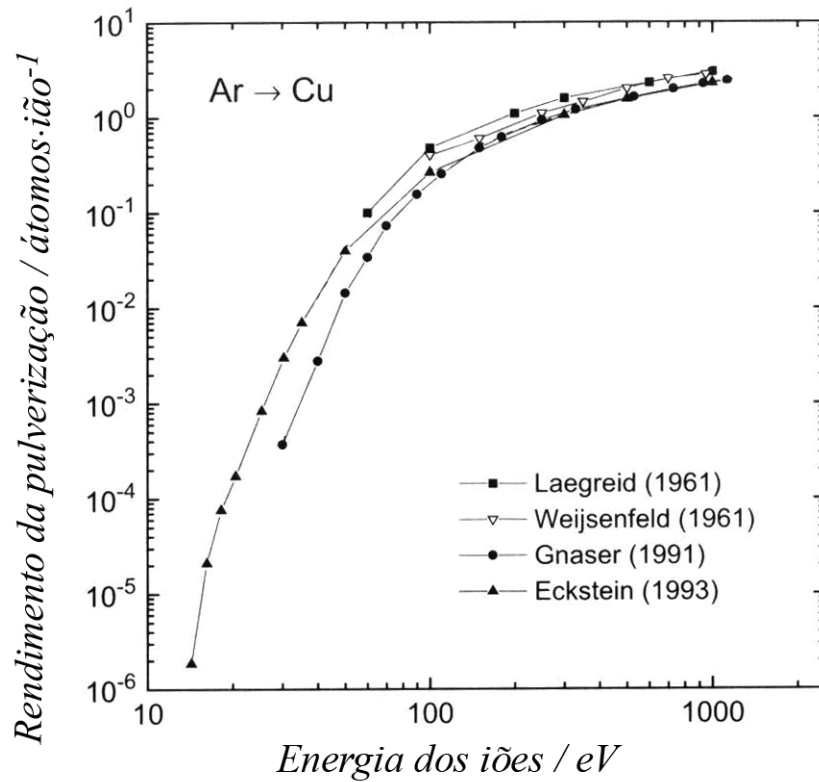


Figura 1.9- Rendimento de pulverização em função da energia dos iões incidentes para um feixe de iões de Árgon sobre uma superfície de Cobre e um ângulo de incidência normal à superfície. Transcrito de [23].

A dependência angular do rendimento de pulverização pode ser obtida pela fórmula de Yamamura[23, 24]:

1. Introdução

$$Y(E_0, \phi) = Y(E_0, \phi = 0) \cdot \cos(\phi)^{-b_1} \cdot e^{b_2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\cos(\phi)}\right)} \quad (1.8)$$

onde b_1 e b_2 são parâmetros de ajuste, com $b_2 = b_1 \cdot \cos(\phi_{\max})$ e ϕ_{\max} é o ângulo de rendimento de pulverização máximo.

Eckestein *et al.* apresentaram um modelo empírico que permite um melhor ajuste aos resultados experimentais para a incidência normal e nas situações próximas do limiar de pulverização. Neste modelo o rendimento de pulverização é dado por[24]:

$$Y(E_0, \phi = 0) = c_1 \cdot s_n^{Krc}(\varepsilon) \cdot \frac{\left(\frac{E_0}{E_{\lim}} - 1\right)^{c_3}}{c_2 + \left(\frac{E_0}{E_{\lim}} - 1\right)^{c_3}} \quad (1.9)$$

Em que c_1 , c_2 e c_3 são parâmetros de ajuste do modelo.

No mesmo trabalho os autores revêm igualmente a formula de Yamamura para entrar em linha de conta com o efeito da pulverização por átomos e iões do próprio material do alvo e/ou baixas energias incidentes. O novo modelo para a dependência angular do rendimento de pulverização é dado por:

$$Y(E_0, \phi) = Y(E_0, \phi = 0) \cdot \left(\cos \left(\left(\frac{\phi}{\phi_0} \frac{\pi}{2} \right)^{d_1} \right) \right)^{-d_2} \cdot e^{d_3 \cdot \left[1 - \frac{1}{\cos \left(\left(\frac{\phi}{\phi_0} \frac{\pi}{2} \right)^{d_1} \right)} \right]} \quad (1.10)$$

com d_1 , d_2 e d_3 parâmetros de ajuste do modelo e ϕ_0 é dado por:

$$\phi_0 = \pi - \arccos \left(\sqrt{\frac{1}{1 + \frac{E_0}{E_{sp}}}} \right) \geq \frac{\pi}{2} \quad (1.11)$$

e E_{sp} representa a energia de ligação entre a superfície e o projectil que este último pode sentir ao aproximar-se da superfície. Quando o projectil pertence aos gases nobres tem-se $E_{sp} = 0$ e

1. Introdução

se o projectil pertencer ao material do alvo tem-se que esta energia é igual à energia de ligação da superfície.

Eckestein *et al.* noutro trabalho[25] apresenta um conjunto de dados síntese onde estão tabelados valores de limiar de pulverização para vários pares ião/projectil contra metal/alvo, entre os quais para o sistema Árgon-Cobre.

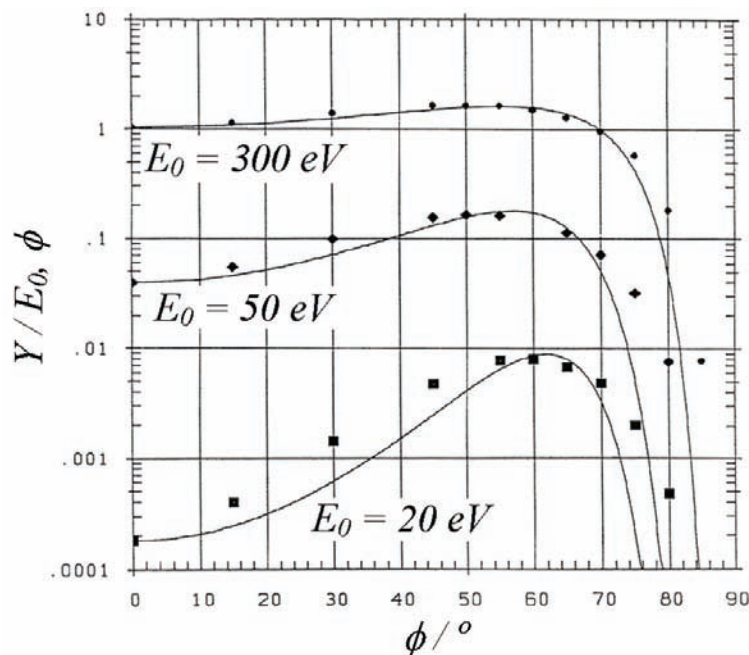


Figura 1.10- Rendimento de pulverização em função do ângulo de incidência do feixe de iões, para uma superfície de Cobre pulverizada por um feixe de Ar^+ . Transcrito de [25].

1.1.6 Descargas luminescentes anómalas em magnetrão

As descargas luminescentes anómalas em cátodo magnetrão, também designadas simplesmente por descargas magnetrão, obtêm-se sobrepondo um campo magnético ao campo eléctrico presente no cátodo. Este campo magnético pode ser produzido por electroímãs ou por magnetos permanentes e a sua geometria e intensidade é tal que permite confinar os electrões na vizinhança do cátodo, sem no entanto alterar de forma significativa o movimento dos iões. Este confinamento aumenta o número de ionizações do gás de descarga por electrão emitido do cátodo assim como de electrões produzidos nestas colisões ionizantes.

Desta forma é possível efectuar descargas e deposições de filmes finos a pressões mais baixas do que no caso das descargas dípodo, tendo-se obtido descargas estáveis a pressões inferiores a 0,05 Pa, e a tensões eléctricas inferiores para a mesma corrente eléctrica.

1. Introdução

O facto de ser assim possível produzir descargas estáveis a pressões muito inferiores tem o efeito de o material pulverizado do alvo sofrer um menor número de colisões no seu trajecto e assim ser depositado no substrato com mais energia produzindo filmes finos de maior densidade e aderência e com menos contaminações de gases residuais, sendo um processo tecnológico muito difundido na indústria de recobrimentos.

Os electrões são aprisionados num volume na vizinhança do cátodo pela presença simultânea de um campo magnético e eléctrico.

As suas trajectórias são condicionadas pelas velocidades iniciais, pelas colisões pela força de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.12)$$

Quando \vec{E} é nulo e \vec{B} uniforme os electrões descrevem um movimento do tipo helicoidal ao longo das linhas de campo magnético, como se representa na Figura 1.11 (a), com uma velocidade de deriva do seu centro de rotação que não é afectada pelo campo magnético. Este movimento possui uma frequência de ciclotrão dada pela seguinte expressão:

$$\omega_c = \frac{q \cdot B}{m_e} = 1,76 \times 10^7 \cdot B \text{ rad.s}^{-1} \quad (1.13)$$

com o campo magnético em Gauss.

O raio de curvatura da trajectória ou raio de Larmoor é obtido a partir da seguinte expressão:

$$r_g = \frac{m_e}{q} \left(\frac{v_{\perp}}{B} \right) \quad (1.14)$$

onde v_{\perp} é a componente da velocidade do electrão perpendicular a \vec{B} .

1. Introdução

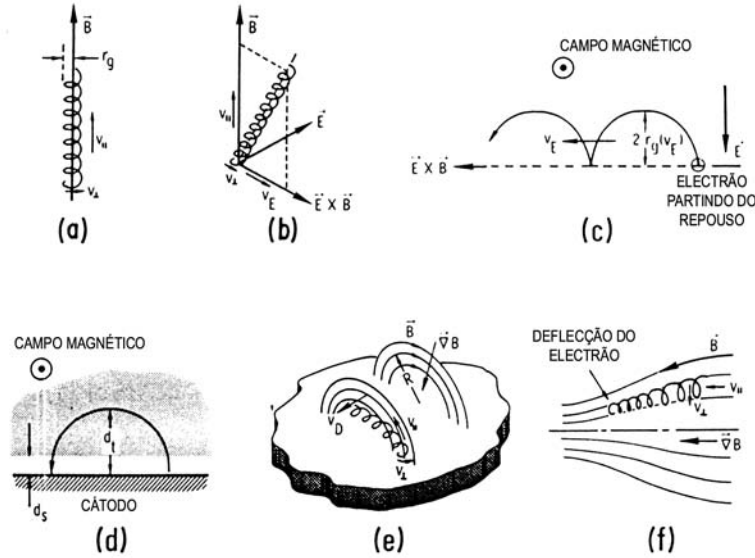


Figura 1.11- Movimento dos electrões sobre a influência de campo eléctrico e magnético. Transcrito de [26].

Quando \vec{E} e \vec{B} são uniformes e paralelos os electrões são acelerados e o passo do movimento helicoidal aumenta continuamente. No caso do campo eléctrico não ser paralelo ao campo magnético os electrões terão adicionalmente uma velocidade de deriva na direcção de $\vec{E} \times \vec{B}$, como representado na Figura 1.11 (b).

Um electrão criado no interior da descarga com velocidade inicial nula sujeito a campos eléctricos e magnéticos uniforme e perpendiculares entre si vai ter um movimento cicloidal como representado na Figura 1.11 (c).

Os electrões emitidos pelo cátodo têm energias iniciais relativamente baixas comparadas com as energias ganhas na bainha catódica. O seu movimento não é exactamente cicloidal, ver Figura 1.11 (d), pois o campo eléctrico não é uniforme nesta região da descarga. A distância d_s é a espessura da bainha catódica e d_t é ponto de retorno do electrão dado pela equação 1.13. Nas situações em que o campo magnético tem curvatura, como é usual em cátodos magnetron, o gradiente do campo magnético, $\vec{\nabla}B$, é dirigido para dentro e perpendicular a \vec{B} . Esta situação induz uma deriva no movimento dos electrões na direcção de $\vec{\nabla}B \times \vec{B}$ e proporcional a v_{\perp}^2 , ver Figura 1.11 (e) e (f). A velocidade de deriva devido à curvatura do campo magnético, R , é aproximadamente dada pela expressão[26]:

$$v_d \approx \frac{v_{\parallel}^2 + v_{\perp}^2}{\omega_c \cdot R} \quad (1.14)$$

1. Introdução

O comportamento eléctrico das descargas magnetirão pode ser observado nas curvas de corrente eléctrica em função do valor absoluto de tensão a pressão constante. Estas curvas são características macroscópicas da descarga que dependem da geometria do cátodo, intensidade e geometria do campo magnético assim como do material do alvo e gás de descarga e representam-se por $I_p(V)$, sendo muitas vezes o primeiro controlo sobre a adequação de modelos de simulação[5-7, 10, 11, 18, 21].

Thornton propôs uma relação empírica para a relação entre a corrente eléctrica e a tensão aplicada a uma descarga magnetirão, dada pela seguinte equação[27]:

$$I_p(V) = k.V^n \quad (1.15)$$

onde k e n são constantes que dependem dos parâmetros da descarga.

A relação anterior, conhecida por equação de Thornton, não se verifica para todos os conjuntos de cátodos e condições experimentais, i.e. pressões de descarga, campos magnéticos e intervalos de tensão, sendo possível observar curvas $I_p(V)$ sem comportamento dito de Thornton ou com um ou mais segmentos onde a relação 1.15 se ajusta aos dados experimentais[2, 16, 28].

1.2 Descargas luminescentes anómalas reactivas

As descargas magnetirão reactivas são um dos processos tecnológicos de produzir filmes finos de compostos, como por exemplo filmes de TiN ou TiO₂. A introdução de um gás reactivo, i.e. não nobre, na descarga introduz alguns processos não presentes nas descargas não reactivas e pode influenciar fortemente o comportamento da descarga assim como o processo de pulverização catódica, normalmente reduzindo de forma acentuada a taxa de deposição dos filmes finos.

Sendo os gases reactivos moléculas a sua presença na atmosfera de descarga vai abrir um conjunto novo de canais para a absorção da energia da descarga transmitida pelos electrões. Estes processos vão desde a excitação de níveis rotacionais e vibracionais da molécula até a dissociação ou fragmentação das moléculas. Visto que existem muitos estados rotacionais e vibracionais com baixas energias passa a ser possível os electrões de baixa energia perderem energia por colisões com as moléculas quando anteriormente esta região do espectro de energias estaria dominada por colisões elásticas onde eram simplesmente deflectidos com pequena perda de energia.

1. Introdução

Nas colisões entre as moléculas do gás reactivo ou radicais destas com o gás nobre usado ou com os átomos do metal pulverizados também surgem novos processos que podem ir desde a constituição de um composto metálico ou transferência de energia interna. Um destes processos é a excitação de N_2 através de colisão com um átomo de Ar no estado metaestável na configuração 3P_2 . Este processo leva ao despovoamento da população dos estados metaestáveis do Árgon inibindo assim a ionização por colisão electrão-metaestável. O peso desta “inibição” depende das condições concretas da descarga.

O gás reactivo vai igualmente interagir com as superfícies dentro do sistema de vácuo nomeadamente com a superfície do cátodo podendo alterar as suas características eléctricas e de composição química.

Se o gás reactivo for introduzido antes de a descarga ser iniciada, como é caso nos trabalhos experimentais deste trabalho, poderá acumular-se por adsorção química na superfície do cátodo produzindo uma superfície dita “suja” e desta forma alterar os coeficientes de emissão de electrões secundários do cátodo, ver capítulo 1.1.4. Nas situações em que a descarga se encontra activa aumenta-se o fluxo de iões do gás reactivo que chegam ao alvo e desta forma poderá verificar-se a formação de compostos nas camadas superfícies do alvo entre os constituintes reactivos da atmosfera de descarga e o material do alvo como também a implantação de elementos do gás reactivo no alvo[29].

Depla et al.[30] analisaram experimentalmente as tensões de descarga a corrente e pressão constantes para diferentes materiais de alvo para as situações de alvo limpo em atmosfera de Ar, em atmosfera de Oxigénio e novamente em atmosfera de Ar mas com a superfície do alvo oxidada pelo passo intermédio. Tendo já relacionado, num trabalho anterior[31], a tensão de descarga a corrente e pressão constantes com o coeficiente de emissão de electrões dos diferentes materiais concluíram que o coeficiente de emissão secundária de alguns dos materiais estudados sobe com a oxidação da superfície enquanto em outros materiais se verifica a descida do coeficiente de emissão secundária. Nos casos dos alvos de Al, Mg, Ce e Y verificou-se uma subida do coeficiente de emissão secundária tendo-se verificado uma descida para os alvos de Ag, Au, Cr, Cu, Nb, Pt, Re, Ta e Ti.

O facto já referido de elementos do gás reactivo poderem formar compostos na superfície do alvo ou serem implantados nas camadas superficiais do alvo tem também como consequência a alteração do rendimento de pulverização catódica, por norma levando a uma diminuição do mesmo. Quer a alteração do coeficiente de emissão secundária quer a redução do rendimento de pulverização vão depender da fracção da área do cátodo onde se verifica a pulverização que se encontra alterada pela formação de composto não metálico ou com a presença de elementos do gás reactivo implantados no alvo. Por sua vez a fracção da área do alvo assim

1. Introdução

alterada depende dos parâmetros eléctricos da descarga, i.e. tensão e corrente, da pressão total de descarga e das pressões parciais dos gases da atmosfera de descarga. Sendo que a partir de uma dada pressão parcial do gás reactivo, que depende principalmente do gás reactivo e do material do alvo, se verifica o envenenamento total do cátodo.

A alteração da composição química, envenenamento, de uma fracção da área do alvo ocorre devido ao equilíbrio de dois processos distintos e concorrentes um com o outro. Por um lado tem-se um fluxo de iões, moléculas do gás reactivo que são acelerados contra o alvo pelo campo eléctrico em que uma parte destes reage com o metal do alvo para formar um composto não metálico. Por outro lado a colisão de iões e átomos rápidos do gás nobre assim como os iões mais energéticos do gás reactivo vão provocar o arranque de material da superfície do alvo levando à remoção de parte da contaminação, i.e. de compostos não metálicos e de elementos ou radicais do gás reactivo implantados. Nas situações em que o rendimento de pulverização do composto não metálico formado é muito inferior ao do metal verifica-se também um processo de pulverização preferencial do metal e desta forma aumentando a fracção da área do alvo envenenada.

A composição do filme fino produzido na descarga reactiva vai depender também dos parâmetros de deposição como a tensão e corrente eléctrica, pressão total e pressões parciais dos gases de descarga. Berg et al[32, 33] desenvolveram um modelo bastante simples que permite em boa aproximação modelar aspectos importantes das descargas reactivas nomeadamente os fluxos de material que chegam quer à superfície do alvo quer à superfície do substrato. Na Figura 1.12 encontra-se representado um esquema destes fluxos nas duas superfícies referidas. Nesta figura A_t representa a área do cátodo que está sujeita à pulverização e Θ_t a fracção dessa área que se encontra coberta do composto não metálico. De referir que na prática esta fracção da área do alvo não é uma região continua e encontra-se distribuída por toda a área do alvo. A área do alvo que não reagiu com o gás reactivo, ou seja que a superfície é constituída apenas por átomos do alvo é dada por $A_t(1-\Theta_t)$. No substrato tem-se uma situação semelhante ou seja uma área total de A_c , que tem uma fracção coberta pelo composto não metálico, Θ_c , e outra parte coberta por material metálico do alvo, dada por $A_c(1-\Theta_c)$.

Existe um fluxo do composto não metálico originado da fracção Θ_t que chega ao substrato, denominado F_c . Parte deste fluxo será depositado na fracção da área do substrato que já estava coberta pelo composto não metálico, $F_c \cdot \Theta_c$, e outra parte será depositada sobre a parte do substrato que estava coberta por átomos metálicos do alvo, $F_c \cdot (1-\Theta_c)$. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao fluxo de átomos metálicos do alvo, F_m , que são depositados no substrato sobre as áreas cobertas pelo composto não metálico, $F_m \cdot \Theta_c$, e pelo o metal, $F_m \cdot (1-\Theta_c)$. Existe

1. Introdução

igualmente um fluxo do gás reactivo, Q_c , que em contacto com a área do substrato com filme metálico irá reagir com esta e formar o composto não metálico.

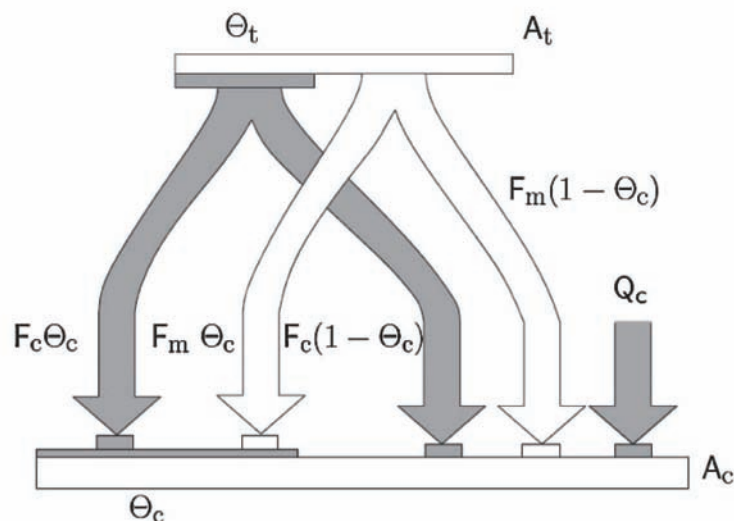


Figura 1.12- Fluxos de partículas no substrato. Os símbolos encontram-se explicados no texto. Transcrito de [32].

A composição final do filme fino assim produzido vai depender destes fluxos que por sua vez dependem das condições da descarga e das pressões relativas dos gases na atmosfera de descarga.

1.3 Técnicas experimentais de caracterização

Nesta secção apresenta-se de forma resumida os fundamentos das técnicas experimentais de espectroscopia óptica de emissão para analisar as descargas luminescentes anómalas e de técnicas de caracterização de filmes finos, nomeadamente microscopia de forças atómicas, espectrometria de retrodispersão de Rutherford e difracção de raio-X.

1.3.1 Microscopia de forças atómicas

O microscópio de forças atómicas, AFM, é um microscópio topográfico de varrimento de alta resolução. O seu princípio básico de funcionamento consiste na utilização de uma micro viga com ponta extremamente fina (10 a 20 nm), integrada na extremidade e utilizada para fazer o varrimento da superfície. A ponta da viga interage com a superfície enquanto os movimentos da viga são monitorizados por um feixe laser que incide na viga e é reflectido para um

1. Introdução

fotodetector de quatro secções. As diferenças de corrente em cada secção do fotodetector são relacionadas com os movimentos da viga através de um sistema de controlo de “hardware” e “software”, permitindo fazer um mapa topográfico e avaliar as forças presentes. Esta especificidade do AFM permite resolver em três dimensões as características da superfície com resolução inferior ao nanómetro.

A deflexão do encurvamento da viga resulta das forças interatómicas entre a ponta e a superfície da amostra. Estas forças são essencialmente do tipo de Van der Waals, podendo ser de natureza atractiva ou repulsiva consoante a distância entre os átomos.

Entre as forças superficiais possíveis de medir com o AFM encontram-se as forças magnéticas, forças de adesão e propriedade mecânicas.

O posicionamento do sistema viga+ponta é efectuado por cerâmicas piezoeléctricas e todo o sistema é controlado por uma unidade electrónica e por computador que controla e sincroniza os parâmetros de varrimento assim como gera as imagens resultantes do varrimento.

Existem vários tipos de cerâmicas piezoeléctricas, sendo fabricadas em diversas formas e configurações. Cada cerâmica apresenta o seu coeficiente de extensão que permite calcular as distensões em função da tensão aplicada. Estes coeficientes de extensão podem variar entre 1 \AA.V^{-1} e os $3\,000 \text{ \AA.V}^{-1}$.

O AFM tem dois modos primários de varrimento, um quando a ponta é colocada na zona repulsiva das forças interatómicas, denominado modo de contacto, e um outro quando se encontra na zona das forças atractivas, chamado de modo de não contacto.

No modo de contacto o sistema viga mais ponta é aproximado da superfície até se registar uma deflexão pré-determinada pelo operador indicando que o sistema está em “contacto” com a superfície. De seguida é iniciado o varrimento da superfície e alterações topográficas irão alterar a deflexão da viga. Estas alterações são detectadas pelo fotodetector e o sistema de controlo, através dos piezoeléctricos, altera a posição vertical da viga de forma a retornar à deflexão inicial, por sua vez é esta informação de alteração de altura que é registada como a informação topográfica da superfície. Com este processo é possível medir variações topográficas de $0,1 \text{ \AA}$.

Este método é igualmente usado na obtenção de medidas de curvas de forças. A força necessária à deflexão da viga e a deflexão medida estão relacionadas pela lei de Hooke. Existem actualmente vigas com constantes elásticas de 1 N.m^{-1} ou inferiores e como a configuração experimental permite medir variações de altura até $0,1 \text{ \AA}$ é possível detectar variações de forças até $0,1 \text{ nN}$.

No modo de não contacto a viga é colocada a oscilar perto da sua frequência de ressonância e aproximada da superfície. Quando a ponta está suficientemente perto da superfície sente as

1. Introdução

forças atractivas da mesma o que irá alterar a sua amplitude e fase de oscilação. O sistema de controlo inicia o varrimento e alterações da topografia da superfície irão alterar a amplitude de oscilação da viga. O sistema de controlo altera a posição vertical de forma a manter a amplitude ou fase constante e são estas alterações de posição vertical que são registadas como informação topográfica da superfície. Neste procedimento as forças envolvidas são da ordem dos 10^{-12} N.

A frequência de ressonância das vigas pode ser da ordem das dezenas às centenas de quilohertz, dependendo do material de que é fabricada e da sua geometria.

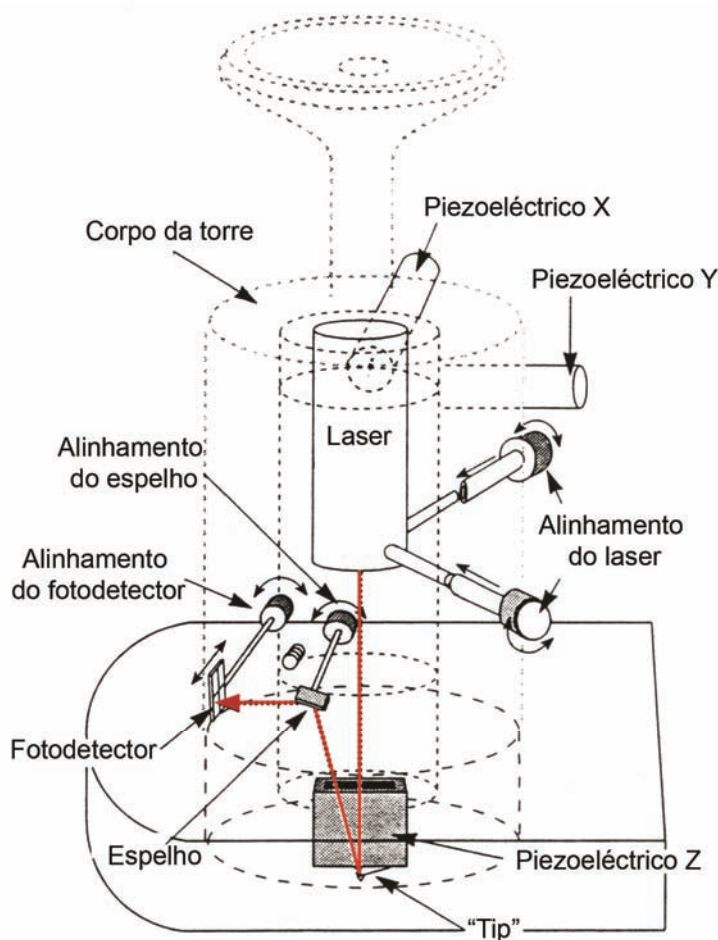


Figura 1.13- Esquema da cabeça de medida do microscópio de forças atômicas Explorer TMX2000 Topometrix. Transcrito de [2].

O equipamento de microscopia de forças atômicas utilizado neste trabalho é um AFM Explorer TMX2000 da Topometrix, ver Figura 1.13. Possui duas cabeças de varrimento, uma de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ e outra de $2,2\ \mu\text{m} \times 2,2\ \mu\text{m}$. No primeiro caso o posicionamento e o varrimento são efectuados por três piezoeletricos independentes e perpendiculares entre si e no segundo caso por uma única cerâmica tubular que produz movimento nos três eixos.

1. Introdução

A cabeça de medida do equipamento de microscopia de forças atómicas encontra-se colocada numa mesa antivibração activa com frequência normal de oscilação de 0,5 Hz.

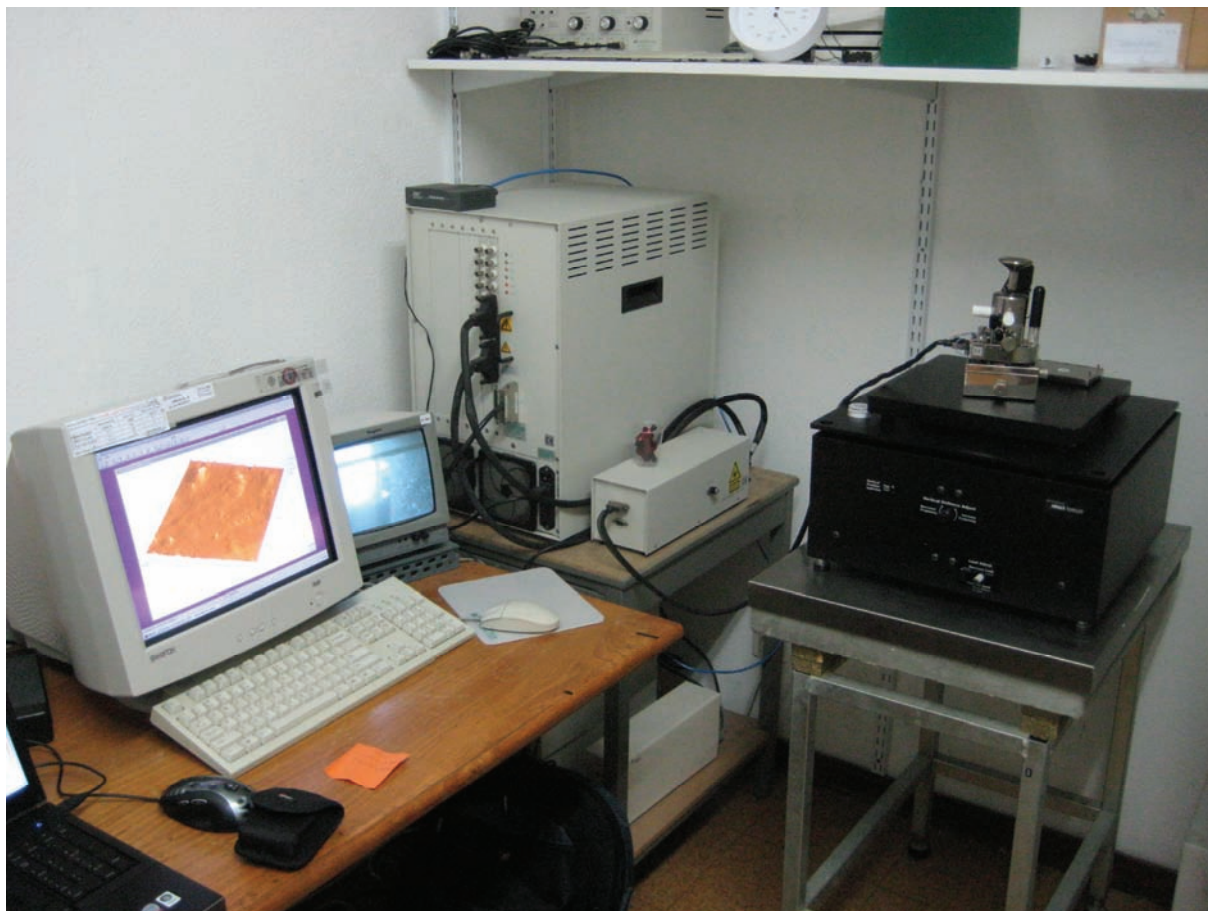


Figura 1.14- Fotografia do equipamento de Microscopia de Forças Atómicas.

1.3.2 Espectrometria de retrodispersão de Rutherford

A espectrometria de retrodispersão de Rutherford é uma técnica analítica muito difundida e utilizada no estudo da composição elementar de materiais em regiões superficiais e na determinação da distribuição de concentrações em profundidade. Esta técnica baseia-se na detecção de partículas carregadas de um feixe aproximadamente monoenergético disperso pelos átomos da amostra. A distribuição em energia das partículas detectadas contém informação sobre a composição do material bombardeado.

Esta técnica apresenta como grandes vantagens o facto de se basear num fenómeno físico simples, i.e. a dispersão elástica das partículas do feixe pelos átomos do alvo, e de ser uma técnica absoluta, não requerendo padrões para a sua quantificação uma vez que a secção eficaz de interacção é dada pelo potencial de Coulomb.

1. Introdução

Os factores determinantes para a análise quantitativa dos espectros são:

- Factor de cinemática – É a fracção de energia retida pelo projectil numa colisão elástica com um núcleo do meio, que permite a discriminação em massa uma vez conhecida a geometria da colisão.
- Secção eficaz de dispersão – É a probabilidade de uma partícula ser dispersa numa determinada direcção e permite a análise composicional quantitativa, visto que relaciona o número de iões incidentes com o número de iões retrodispersos pelos átomos de um determinado elemento e com a densidade local desse elemento. A dependência funcional da secção eficaz diferencial de Rutherford revela que esta técnica é muito mais sensível a átomos pesados, uma vez que os átomos pesados são mais eficientes como centros de dispersão do que os átomos leves.
- Secção eficaz de paragem – Representa a quantificação das perdas de energia das partículas do feixe nas interacções com os electrões e iões do material a analisar, permitindo o cálculo das espessuras atravessadas.
- Dispersão em energia – É a consequência das flutuações do feixe de partículas depois de atravessar um material e que limita a resolução em massa e em profundidade da técnica.

As partículas utilizadas como projecteis são geralmente iões leves, como $^1\text{H}^+$ ou $^4\text{He}^+$, são aceleradas por aceleradores electrostáticos em feixes com energias tipicamente entre 1 e 4 MeV. Estas energias permitem estudos até profundidades da ordem de 2 μm para a maioria dos materiais.

As partículas retrodispersas pela amostra são detectadas em detectores que produzem impulsos de amplitude proporcionais à sua energia. A análise estatística destas amplitudes e sinal permite obter histogramas do número de detecções em função da energia. Os espectros de energia fornecem informação sobre as massas presentes nas amostras e as suas distribuições em profundidade.

1.3.3 Difracção de raios-X

A difracção de raios-X é uma técnica analítica que permite identificar e obter informações sobre o carácter cristalográfico duma amostra. Na análise de filmes com constituintes metálicos permite identificar a presença de estruturas cristalinas dos seus elementos e de compostos intermetálicos presentes no filme.

1. Introdução

A difracção de raios-X baseia-se na difracção da radiação electromagnética incidente pela rede cristalina, sendo que os raios-X utilizados têm um comprimento de onda compreendido entre 0,1 e 10 nm, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas das redes cristalinas.

Quando um feixe de raios-X monocromático incide num conjunto de planos cristalográficos da mesma família são dispersos em todas as direcções pelos átomos desses planos. Para a maior parte das direcções a radiação assim dispersa não se encontra em fase produzindo interferência destrutiva. Em certas direcções, que dependem dos parâmetros da rede cristalina, a radiação dispersa por cada centro dispersor irá percorrer distâncias que são múltiplos inteiros do comprimento de onda da radiação incidente, e desta forma a radiação dispersa irá interferir construtivamente criando um feixe difractado.

Nestas condições a distância interplanar, d_{hkl} , para uma família de planos de indices de Miller (hkl) idênticos e o ângulo da radiação dispersa, θ , encontram-se relacionados pela lei de Bragg:

$$n_{\beta} \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (1.16)$$

Normalmente utiliza-se a chamada geometria de Bragg-Brentano onde a fonte de radiação e o detector mantêm ângulos iguais relativamente à superfície da amostra.

Um difractograma de raios-X regista a medida da intensidade do feixe difractado em função do ângulo de difracção. Através da análise dos difractogramas assim obtidos é possível determinar algumas propriedades fundamentais dos cristais, nomeadamente a estrutura cristalina, os parâmetros da rede cristalina, tensões internas e dimensões dos domínios monocristalinos. É também possível identificar e quantificar a abundância relativa das estruturas presentes na amostra e avaliar o seu grau de amorfismo. Para isso recorre-se a bases de dados exaustivas e a “software” de análise.

Os difractogramas foram obtidos à temperatura ambiente num difractómetro automático Philips Analytical PW 3050/60 X’Pert PRO ($\theta/2\theta$), com controlo e aquisição de dados automáticos (software X’Pert Data Collector (v2.0b)). Neste trabalho utilizou-se a radiação X K_{α} de uma ampola de cobre, operando a 40 kV e 30 mA. A calibração do difractómetro foi efectuada com o padrão silício, que é adequado para a zona de varrimento requerida para estes compostos. O registo dos difractogramas foi realizado para valores de 2θ compreendidos entre 20° e 90° .

Os difractogramas foram obtidos por um varrimento contínuo dos ângulos de Bragg, entre os valores limites de 2θ indicados, utilizando uma sucessão de posições angulares 2θ do sistema

1. Introdução

ampola-amostra-detector, separadas por intervalos iguais de 0.017° e com um intervalo de tempo de 20s.

1.3.4 Espectroscopia óptica de emissão

A espectroscopia óptica de emissão é uma técnica de análise e controlo de processos que quando aplicada às descargas luminescentes anómalas pode permitir obter informação sobre as espécies presentes na descarga assim como as suas densidades relativas[6, 9, 16, 34], temperatura e densidade electrónica[16, 35-38] e no controlo estequiométrico da deposição de ligas metálicas[16, 39, 40]. Esta técnica tem como grande vantagem de ser aplicada *in situ* sem interferir com a descarga.

A espectroscopia óptica de emissão baseia-se no facto de os átomos, moléculas e iões em estados excitados decaírem para estados de menor energia emitindo fotões com frequências bem definidas. A frequência do fotão emitido depende unicamente da diferença de energias entre o nível superior e o nível inferior da referida transição, sendo que a sua relação é dada por:

$$E_{ij} = h \nu_{ij} \quad (1.17)$$

onde E_{ij} é a diferença de energias do estado superior, j, com o estado inferior, i, h é a constante de Planck e ν_{ij} é a frequência do fotão emitido correspondente à transição $j \rightarrow i$.

Os estados electrónicos dos átomos e iões atómicos produzem linhas espectrais agrupadas em séries distintas para cada elemento e desta forma é possível identificar os elementos químicos de um dado espectro de emissão. As moléculas e os iões moleculares têm igualmente espectros de emissão característicos permitindo a identificação do elemento emissor, embora nestes casos os espectros de emissão são mais complicados visto que são constituídos por bandas e não linhas espectrais. Este último facto advém de as moléculas terem estados quantificados de rotação e vibração para além dos estados electrónicos.

Os constituintes da atmosfera de descarga podem ser elevados a estados excitados através da absorção de um fotão com a frequência correspondente à diferença de energias dos estados em questão ou por colisões com electrões e outros constituintes da descarga.

No caso do decaimento para um nível inferior ser espontâneo a intensidade da linha espectral é dada pela seguinte expressão[41]:

1. Introdução

$$I'_{ij} = N_j \cdot A_{ij} \cdot h \nu_{ij} \quad (1.18)$$

em que I'_{ij} é a energia emitida por unidade de volume por unidade de tempo, N_j é o número de átomos por unidade volume no estado excitado j e A_{ij} é o coeficiente de decaimento de Einstein.

A intensidade medida tem que ser corrigida com os parâmetros que caracterizam o sistema óptico e o espectrómetro. A intensidade experimental, I_{ij} , é dada por:

$$I_{ij} = R_{ij} \cdot I'_{ij} = R_{ij} \cdot N_j \cdot A_{ij} \cdot h \nu_{ij} \quad (1.19)$$

em que R_{ij} uma constante que depende do comprimento de onda observado e do sistema óptico.

Os espectros de emissão das descargas e de zonas diferentes numa mesma descarga, assim como a sua evolução em função dos parâmetros característicos destas dá informação valiosa sobre a população de espécies atómicas e iónicas e sobre temperaturas de plasma.

1. Introdução

2 Configurações experimentais

Neste capítulo descreve-se as várias configurações utilizadas neste trabalho assim como alguns resultados da exploração da temática de descargas luminescentes anómalas reactivas e não reactivas e da sua aplicação à produção de filmes finos.

2.1 *Sistema de Cátodo Magnetrão Oco (SICMO)*

Os estudos das descargas luminescentes anómalas reactivas foram desenvolvidos no Sistema de Cátodo Magnetrão Oco (SICMO) anteriormente desenvolvido para a produção de películas de AlN com elevada absorptância na zona do visível do espectro óptico para aplicações em colectores solares[16, 42, 43]. Esta configuração inicial foi aplicada também em estudos exploratórios de descargas reactivas na produção de filmes finos de TiN e AlN e da aplicação de espectroscopia óptica de emissão[44-46].

Com as informações e experiência obtida nesta fase do trabalho foram projectadas e implementadas alterações ao sistema SICMO e aos procedimentos de trabalho.

2.1.1 Primeira configuração

O sistema na sua primeira configuração é constituído por duas câmaras de vácuo, a câmara de carregamento e a câmara de recepção, ligadas entre si pelo cátodo oco. É constituído igualmente pelo sistema de introdução de gases, dois sistemas de bombeamento, medidores de pressão e fonte de alta tensão.

O sistema de introdução de gases é constituído por garrafa de Árgon, garrafa de Azoto, manoredutores e válvulas micrométricas.

O sistema de medida de pressão é composto por um manómetro do tipo Pirani Balzers TPR 010, que efectua medições de pressão da pressão atmosférica até 0,08 Pa, um manómetro do tipo Penning Balzers IKR 020, que efectua medições desde a pressão de 0,6 Pa até 10^{-6} Pa. Ambos os são calibrados para o ar e integrando um sistema Balzers TPG300.

2. Configurações experimentais

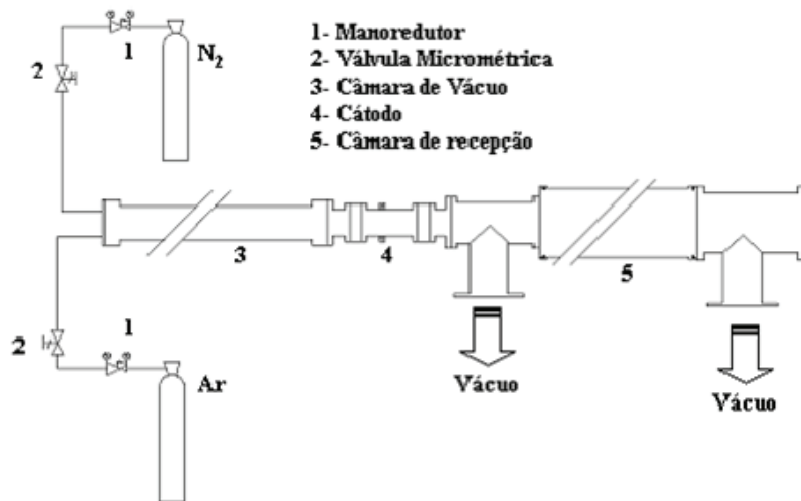


Figura 2.1- Esquema do sistema SICMO na sua primeira configuração.

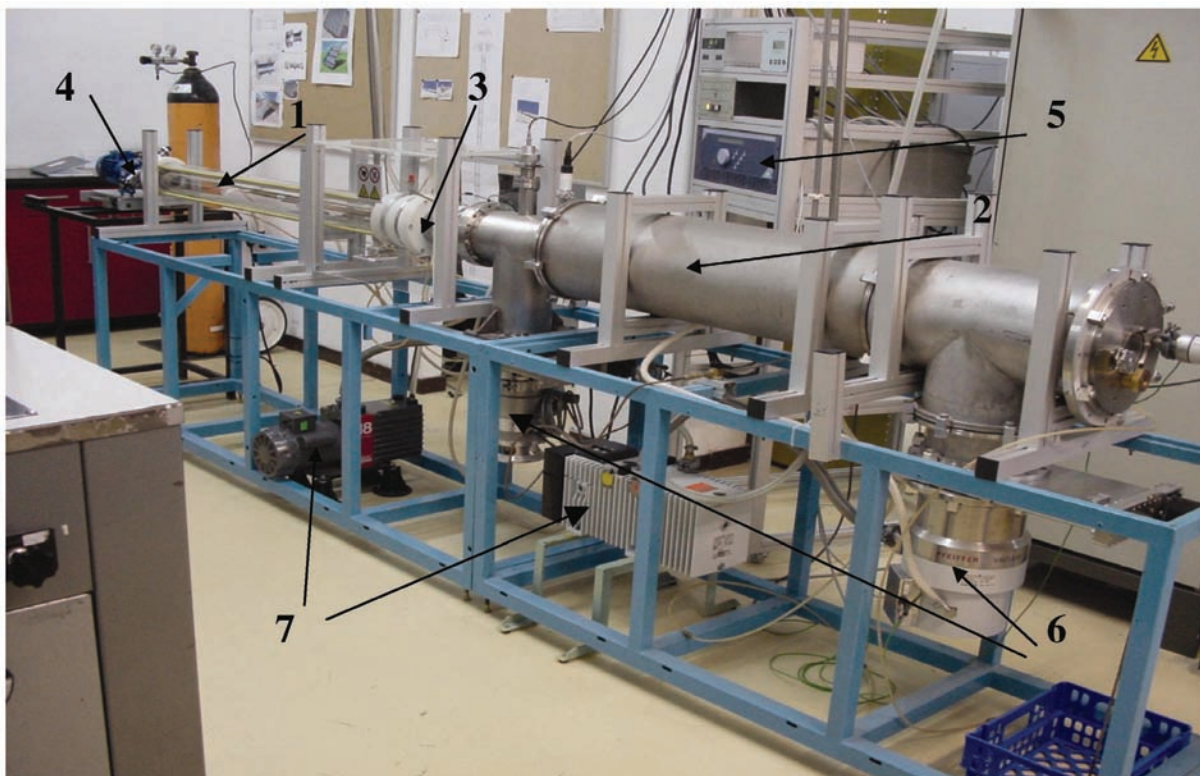


Figura 2.2- Fotografia do sistema SICMO na sua primeira configuração. 1) Câmara de carregamento. 2) Câmara de recepção. 3) Cátodo magnetron. 4) Sistema de admissão de gases. 5) Fonte de alta tensão. 6) Bombas turbomoleculares. 7) Bombas rotatórias.

A fonte de alta tensão é uma fonte Huttinger PFG10.000 DC com três modos de controlo da descarga, tensão, corrente e potencia, e com vários níveis ajustáveis de supressão de arcos eléctricos. A fonte permite a monitorização e controlo da mesma através de uma porta de comunicação RS232.

2. Configurações experimentais

O primeiro sistema de bombeamento encontra-se depois do cátodo oco e é constituído por uma bomba rotatória Edwards E2M18 com velocidade de bombeamento de $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e uma bomba turbomolecular Varian V330 com velocidade de bombeamento de $330 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$.

O segundo sistema de bombeamento encontra-se na extremidade da câmara de recepção mais afastada do cátodo oco e é constituído por uma bomba rotatória Pfeiffer Duo 016 B com velocidade de bombeamento de $16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e uma bomba turbomolecular Pfeiffer TMH 1001 P com velocidade de bombeamento de $1000 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.2 Cátodo magnetrão oco

O cátodo magnetrão oco foi projectado e construído no Laboratório de Física Molecular, Plasmas e Aplicações e usado na produção de filmes finos com elevada absorvância na zona visível do espectro óptico. O cátodo é composto por um tubo cilíndrico de Alumínio, que faz de parede de vácuo, com 23 cm de comprimento, 10 cm de diâmetro externo e 0,3 cm de espessura de parede. No interior deste tubo é colocado o alvo catódico do material pretendido também de geometria cilíndrica com 4,5 cm de comprimento, 9,7 cm de diâmetro externo e 0,3 cm de espessura. Exteriormente ao tubo de alumínio encontram-se os magnetos arrefecidos a água dentro de uma caixa de Ertalon.

Nas extremidades do tubo de alumínio encontram-se flanges isoladoras de Ertalon que permitem a ligação do cátodo às duas câmaras de vácuo do sistema.

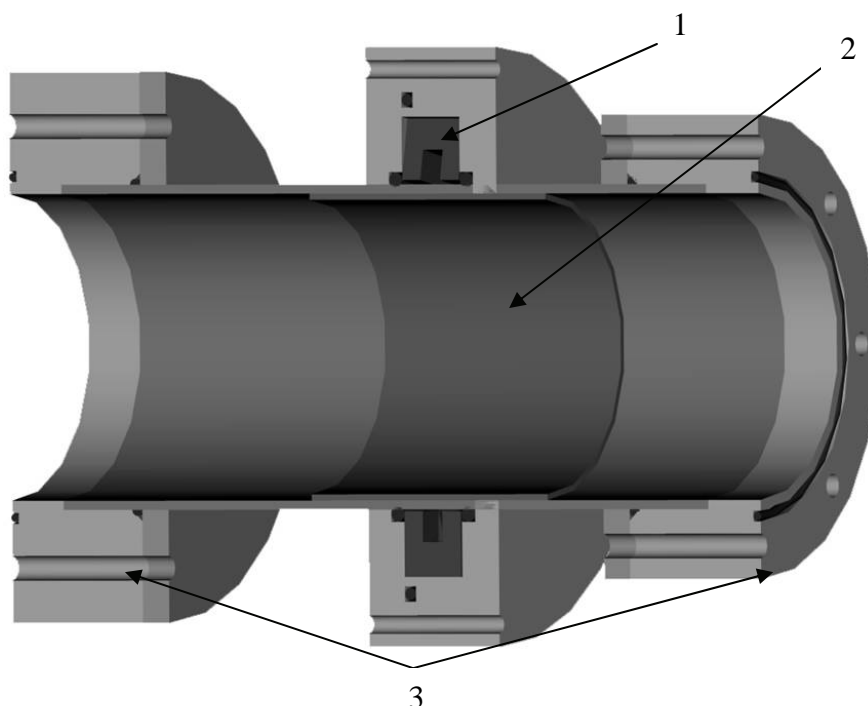


Figura 2.3- Esquema do cátodo magnetrão oco. 1) Magnetos. 2) Alvo catódico. 3) Isoladores.

2. Configurações experimentais

Nas extremidades do tubo de alumínio e depois dos isoladores são colocados ânodos, não representados na figura anterior, de aço inox também de forma tubular cilíndrica que penetram no tubo de alumínio até à vizinhança, cerca de 10 cm, do alvo catódico para escoamento de cargas eléctricas quando não existe um ânodo central, situação verificada em algumas das deposições de filmes finos em que o substrato e o seu porta amostras estão ligados à massa do sistema eléctrico e funcionam como ânodo da descarga.

Os magnetos têm uma forma em U e são de AlNiCo fornecendo uma indução magnética de 0,5 T à saída dos pólos e produzindo um campo completamente equilibrado.

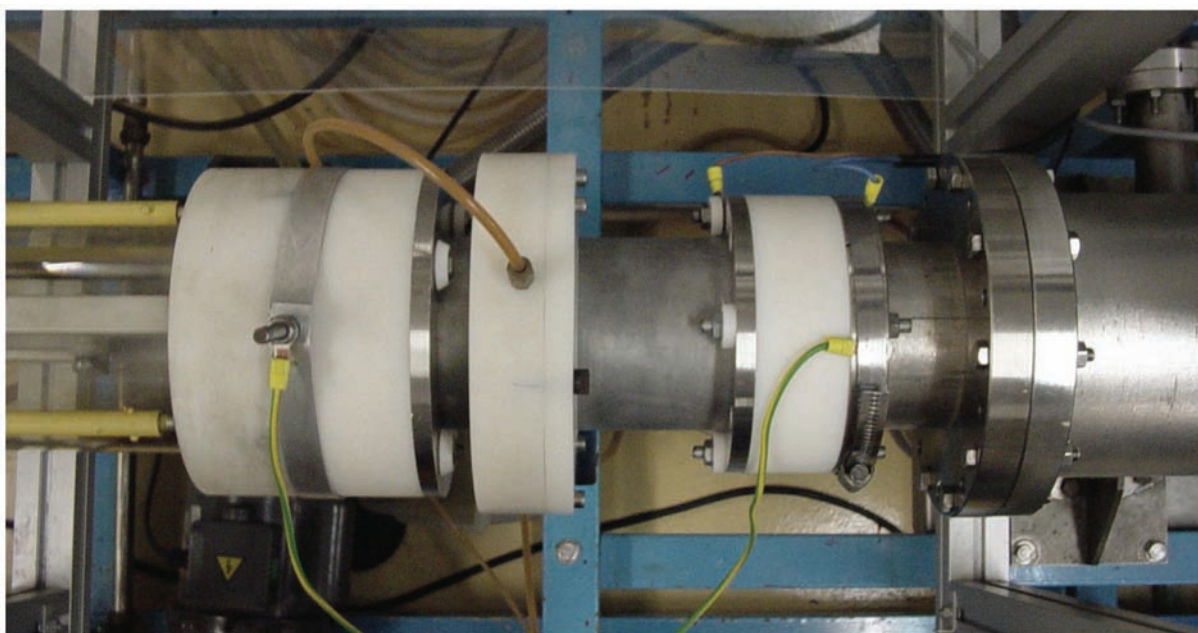


Figura 2.4- Fotografia do cátodo magnetrão oco.

2.2 Filmes finos de AlN e TiN obtidos na primeira configuração do sistema SICMO

Foram efectuados vários estudos de deposição de filmes finos de AlN e TiN no sistema SICMO na sua configuração inicial. Estes estudos analisaram a influência de vários parâmetros de deposição na aderência, espessura e composição dos filmes obtidos. Os parâmetros de deposição investigados nesta fase foram a pressão parcial de Azoto na atmosfera de descarga e parâmetros eléctricos como potência e tensão catódicas e tensão de polarização do substrato.

2. Configurações experimentais

Nos filmes AlN foi investigada a dependência entre a espessura do filme e a pressão parcial de Azoto assim como entre a adesão do filme e a pressão parcial do Azoto. Os filmes foram produzidos a uma pressão total de descarga de 0,8 Pa e com a fonte controlada em potência a 1 kW, uma duração de 9 minutos e os substratos à massa.

Parte dos substratos usados nestes estudos foram parcialmente tapados com folha de alumínio permitindo a medição de espessuras por perfilómetro. Nos trabalhos desenvolvidos neste âmbito as pressões parciais encontram-se relacionadas pela grandeza “dose” que consiste na razão entre a pressão parcial de Azoto e a pressão parcial de Árgon. Na Tabela 2.1 encontram-se as relações entre os valores de “dose” e os valores de pressão relativas de Azoto usados nestes estudos.

Tabela 2.1- Correspondência entre os valores de “dose” usados e os valores de pressão relativa de Azoto.

“Dose”	1/10	1/7	1/6	1/5	1/4	1/3
Pressão relativa de Azoto/%	9	12	14	17	20	25

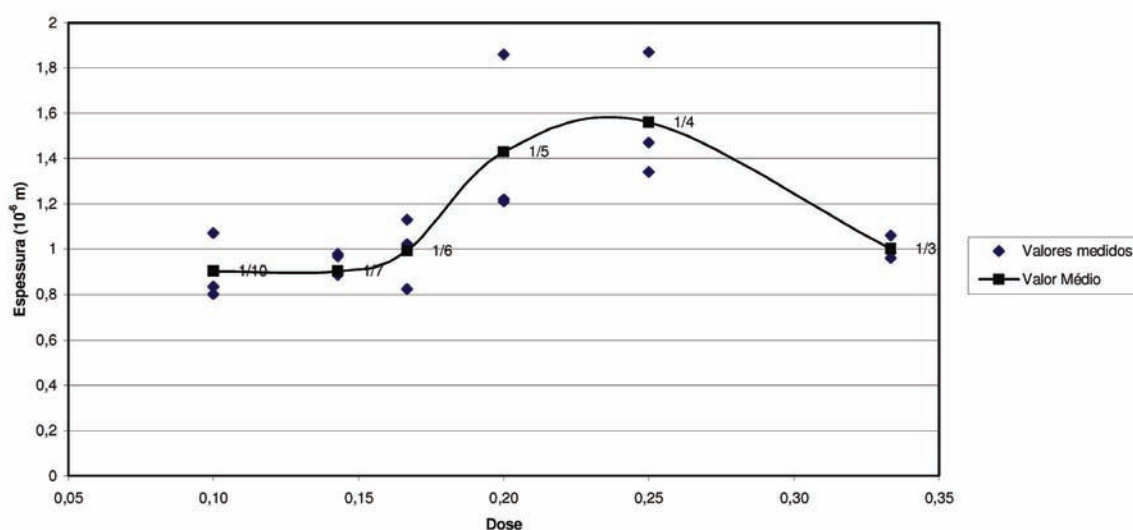


Figura 2.5- Gráfico da espessura dos filmes finos produzidos com alvo de alumínio a diferentes composições da atmosfera de descarga. Transcrito de [45].

Na Figura 2.5 observa-se que a espessura dos filmes depositados vai aumentando com o crescimento da pressão parcial de Azoto na atmosfera de descarga, tendo um máximo para 20% de Azoto e reduzindo-se para a pressão parcial mais elevada de 25%. Este facto é de

2. Configurações experimentais

difícil explicação pois por norma a taxa de deposição ou rendimento de pulverização desce com a presença de gases reactivos na atmosfera de descarga. Uma explicação possível seria que o filme cresce não só devido ao metal arrancado ao cátodo mas também à reacção de Azoto na atmosfera de descarga com o Alumínio depositado no substrato, acrescentando assim espessura ao filme. Sendo que a diminuição da espessura para a percentagem mais elevada de pressão relativa de Azoto se deveria à uma contaminação mais efectiva do alvo e reduzindo assim a pulverização catódica de forma mais significativa que a inclusão de Azoto no filme em crescimento.

Foram igualmente estudadas as espessuras dos filmes finos com a tensão de polarização (tensão de “bias”) dos substratos para uma “dose” de 1/7 (12% de N₂). Neste filmes a espessura foi medida por corte transversal das amostras com auxílio de Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV).

Estes filmes foram produzidos em condições idênticas aos anteriores excepto na composição da atmosfera de descarga e pelo facto de os substratos estarem em movimento passando pelo interior do cátodo oco com uma velocidade de $3,03 \pm 0,04$ cm/min, sendo assim menor o tempo de deposição. No entanto estudos prévios indicaram não existir uma dependência apreciável entre a espessura dos filmes e os substratos se encontrarem estacionários ou em movimento[45]. Observa-se que a espessura dos filmes se mantém constante para as tensões de polarização de -50 V, -100 V e -150 V, descendo apenas para a tensão de polarização superior em módulo, ou seja para -200 V, ver Figura 2.6.

Visto que a tensão de polarização negativa do substrato faz com que este seja mais bombardeado pelos iões positivos presentes na descarga, incluído iões atómicos e moleculares de Azoto seria de esperar que a tensão de polarização potenciase o aumento do fluxo de Azoto para o filme. Neste caso se o aumento da espessura do filme com o aumento da pressão parcial de Azoto se devesse de facto à contribuição da incorporação deste no filme, como discutido anteriormente, seria de esperar que a espessura do filme também aumentasse com a tensão de polarização. No entanto verificaram-se espessuras quase constantes para um grande intervalo de tensões de polarização e uma diminuição da espessura para a maior tensão em módulo do substrato (-200 V).

2. Configurações experimentais

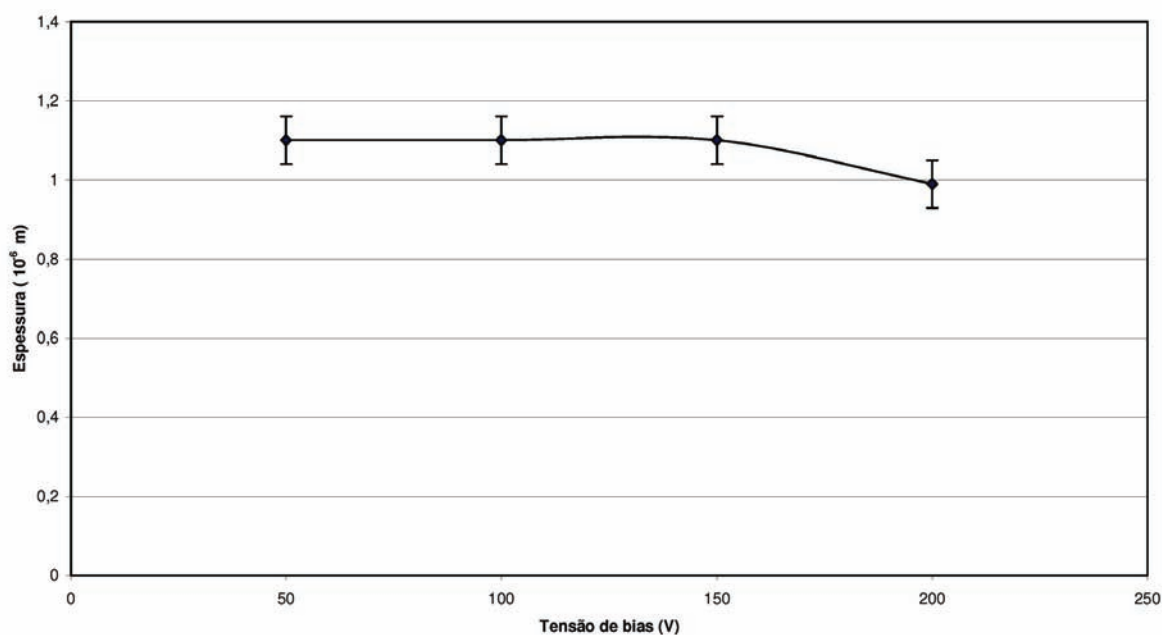


Figura 2.6- Gráfico da espessura do filme depositado com a tensão de polarização do substrato. Transcrito de [45].

Imagens de MEV indicam que os filmes depositados com tensões de polarização apresentam uma morfologia mais homogênea e densa que os filmes sem tensão de polarização, que apresentam uma estrutura porosa[45]. Assim sendo a explicação para o facto de a espessura dos filmes não aumentar poderá advir do facto de os filmes serem bombardeados por iões energéticos e formarem uma estrutura mais compacta de que no caso de não haver tensão de polarização.

Foram igualmente efectuados ensaios com o alvo de Titânio com vista à produção de filmes finos de TiN, tendo sido estudados a influência de parâmetros de deposição, nomeadamente da potência eléctrica aplicada, pressões parciais relativas, pressão total de descarga e tensão de polarização, na aderência e composição dos filmes produzidos. Destes estudos obtiveram-se filmes de TiN e $\text{TiN}_{0,9}$ sobre substratos planos de aço inox. Foram igualmente produzidos filmes finos de TiN sobre brocas de aço rápido de 9,5 mm, ver Figura 2.7.

2. Configurações experimentais



Figura 2.7- Broca de aço rápido revestida de filme fino de TiN. Deposição efectuada a 0,8 Pa de pressão total, 25% de N₂, 2 kW de potência eléctrica e -75 V de tensão de polarização.

2.3 Monocromador SPEX 1870

Os estudos exploratórios de espectroscopia óptica de emissão das descargas foram efectuados com um monocromador SPEX 1870, de 0,5 m com uma configuração de Czerny-Turner, já existente no LFMPA.

A medição da intensidade luminosa para cada comprimento de onda é efectuada por um fotomultiplicador R636-10 da Hamamatsu com uma gama de resposta máxima entre os 300 nm e os 800 nm.

O fotomultiplicador é alimentado por unidade electrónica AD110 da CVI que efectua igualmente a transformação do sinal em corrente proveniente do fotomultiplicador num sinal em tensão. A unidade electrónica AD110 possui uma ligação do tipo RS232 analógica permitindo controlar e monitorizar a alimentação e o sinal recebido do fotomultiplicador.

Este monocromador na sua versão inicial é controlado por uma consola de teclado numérico e botões de comando, Minidrive 2 (MD2), dificultando a automação e controlo do processo de aquisição em consonância com a variação dos parâmetros da descarga. Assim foi necessário passar o controlo do monocromador para um computador coordenador de todo o processo.

2. Configurações experimentais

Como segunda tarefa foi definida a optimização da óptica de entrada no monocromador de forma a aumentar a intensidade medida pelo mesmo e reduzir a abertura das fendas de entrada e de saída do monocromador.

2.3.1 Automatização do monocromador SPEX

Para a completa automatização e controlo da aquisição dos dados de espectroscopia de emissão óptica da descarga e de curvas características $I_p(V)$ é necessário proceder à automatização e controlo da fonte de tensão, da unidade electrónica de controlo do fotomultiplicador e do monocromador de forma integrada num único programa de computador. Os programas foram desenvolvidos em LabView 6.0 e dadas as características do processo podem-se separar em dois módulos quase independentes, um para a fonte de tensão de alimentação da descarga e outro para o sistema de espectroscopia óptica. Nesta secção serão descritos os aspectos mais importantes dos passos que levaram à automatização do sistema de espectroscopia óptica, sendo descritos os da automatização da fonte mais à frente.

A comunicação entre o computador e o controlo do fotomultiplicador e o monocromador é efectuado por uma placa de aquisição e controlo PCL-711B com entradas e saídas analógicas e digitais. O controlo do fotomultiplicador é efectuado através das portas analógicas e o do monocromador através das portas digitais, sendo que o protocolo de comunicação do controlo do fotomultiplicador especificado pelo fabricante.

No caso do monocromador essa situação não se verifica e foi necessário mapear os sinais trocados entre a consola de controlo (MD2) e o estágio de potência do monocromador para os vários processos. A consola MD2 enviava dois sinais ao estágio de potência do monocromador. Estes sinais são para:

1. Definição do sentido da rotação da rede de difracção –Se o sinal emitido pela MD2 for 0 V a rede roda de forma a diminuir o comprimento de onda na fenda de saída do monocromador e para um sinal de 5 V aumenta-se este comprimento de onda.
2. Ordem para o avanço da rotação da rede de difracção de um passo no sentido definido pelo sinal anterior. Este sinal encontra-se por defeito no valor de 5 V e a sua descida para o valor de 0 V com uma duração aproximada de 7,5 μs provoca o referido deslocamento. As velocidades de varrimento possíveis encontram-se entre 0,01 $\text{\AA} \cdot s^{-1}$ e 10 $\text{\AA} \cdot s^{-1}$ e o passo de rotação da rede corresponde a uma variação de 0,02 \AA . Desta

2. Configurações experimentais

forma o pulso invertido de largura de $7,5 \mu\text{s}$ pode ser emitido com intervalos que vão desde 2 ms (velocidade de varrimento máxima) e 2 s (velocidade de varrimento mínima).

A consola MD2 recebia também dois sinais para:

1. Indicar o limite superior mecânico dado por um sensor de fim de curso superior a 13200 \AA . Nessa situação o sinal recebido passa de 0 V para 5 V.
2. Indicar o limite inferior mecânico dado por um sensor de fim de curso inferior (cerca de 100 \AA abaixo do valor de 0 \AA). Nesta situação o sinal recebido passa de 0 V para 5 V.

Todos os sinais anteriores são sinais electrónicos digitais TTL e à excepção do comando para fazer avançar o motor passo a passo da rede de difracção são de implementação “standard” em programas de controlo.

No caso do sinal de avanço a largura extremamente pequena do pulso é de mais difícil implementação visto que a linguagem de programação LabView tem uma resolução temporal de 1 ms. Como tal foi necessário construir um circuito de conversão de impulsos, ver Figura 2.8, para transformar ondas quadradas com períodos de 2 ms a 2 s em um pulso invertido de $7,5 \mu\text{s}$ e com um período entre inícios de 2 ms a 2 s, colocado entre a placa de aquisição e controlo e o estágio de potência do monocromador.

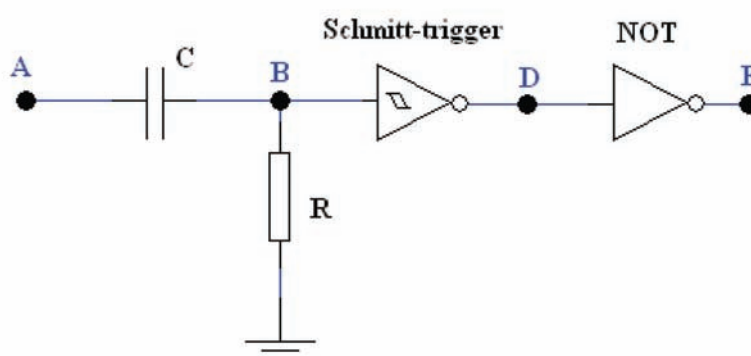


Figura 2.8- Circuito conversor de impulsos. Transcrito de [47].

O dimensionamento da resistência eléctrica, R , e do condensador, C , foram efectuados de forma a obter um impulso invertido com a largura pretendida sempre que a onda quadrada, produzida pelo programa de controlo através da placa de aquisição e controlo, tem a subida de 0 V para 5 V. Foi tido igualmente em consideração as especificações de impedância mínima

2. Configurações experimentais

aos terminais da placa de aquisição e controlo, tendo-se estabelecido o valor da resistência em 30 k Ω e o da capacidade do condensador em 0,82 nF.

Foi desenvolvido um programa de LabVIEW de aquisição e controlo do monocromador em módulos independentes para o monocromador e para o fotomultiplicador, sendo depois ambos os módulos integrados num único programa de controlo e aquisição do sistema de espectroscopia óptica de emissão, ver Figura 2.9.

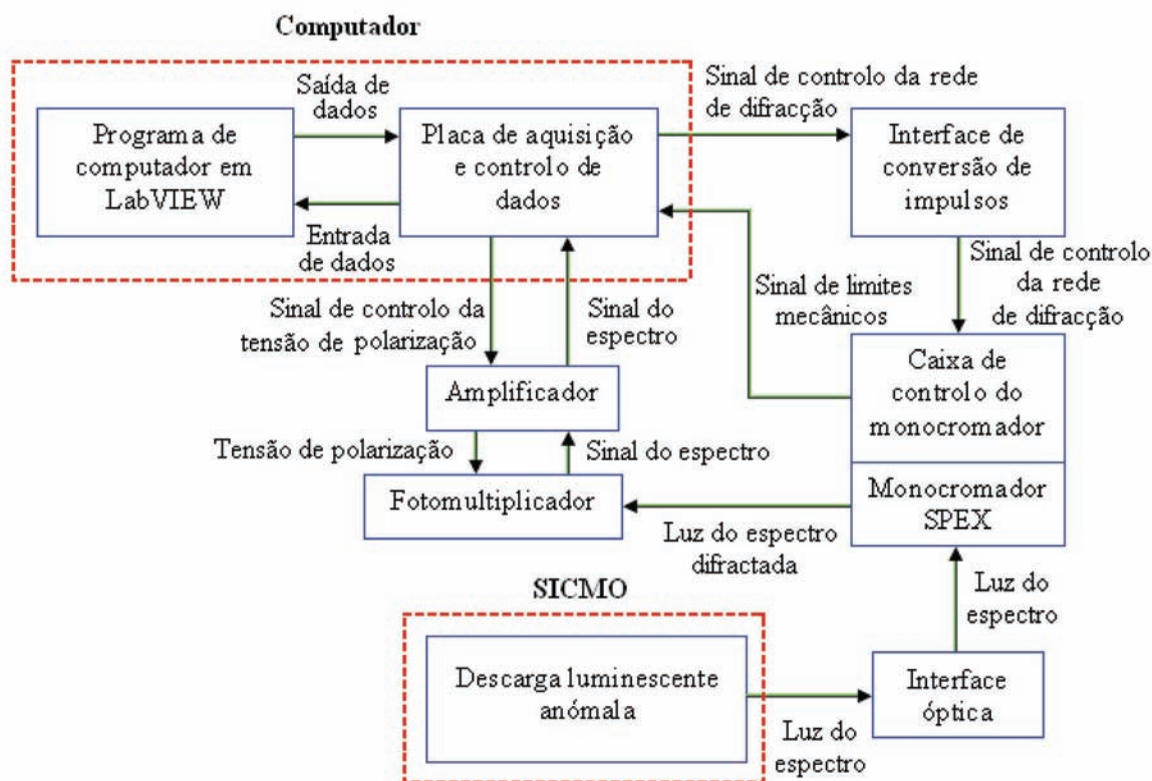


Figura 2.9- Esquema simplificado do sistema espectroscopia óptica de emissão. Transcrito de [47].

2.3.2 Optimização da óptica de entrada do Monocromador

Num trabalho anterior[48] foram projectadas e construídas peças de adaptação à entrada do monocromador com o objectivo de focar a luz da descarga recebida pela fibra óptica na fenda de entrada do monocromador. Este sistema de óptica de entrada tem como função principal transformar o ângulo de dispersão da luz emitida pela fibra óptica, relacionado com a abertura numérica desta, para um ângulo de convergência relacionado com a abertura numérica do monocromador. O seu desenho vai garantir que toda a superfície do espelho colimador do monocromador é iluminada e assim se maximiza o aproveitamento da luz transmitida pela

2. Configurações experimentais

fibra. É assim possível reduzir a largura das fendas de entrada e de saída do monocromador e aumentar a resolução do mesmo.

Este sistema óptico de entrada é constituído por duas lentes acromáticas em que a fibra óptica se encontra no plano focal da primeira lente e o centro da fenda de entrada do monocromador se encontra no plano focal da segunda lente, ver Figura 2.10 e Figura 2.11.

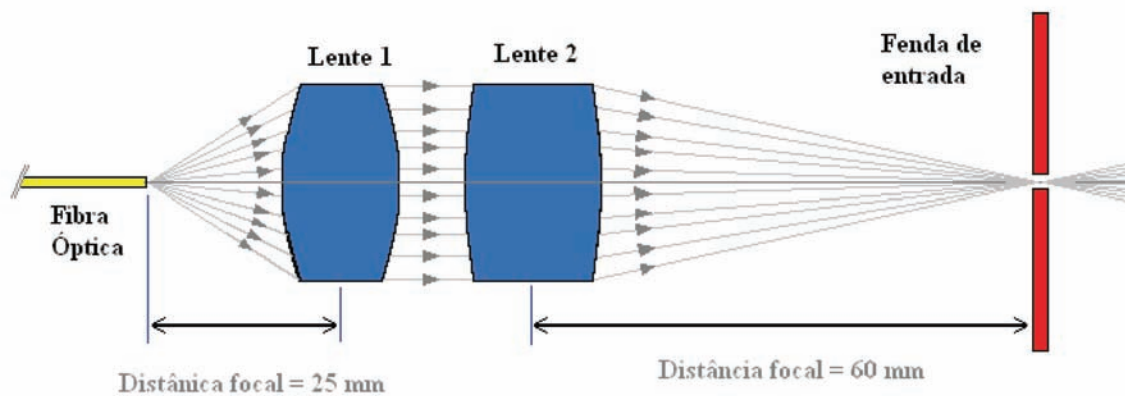


Figura 2.10- Esquema do sistema óptico de entrada no monocromador. Transcrito de [47].

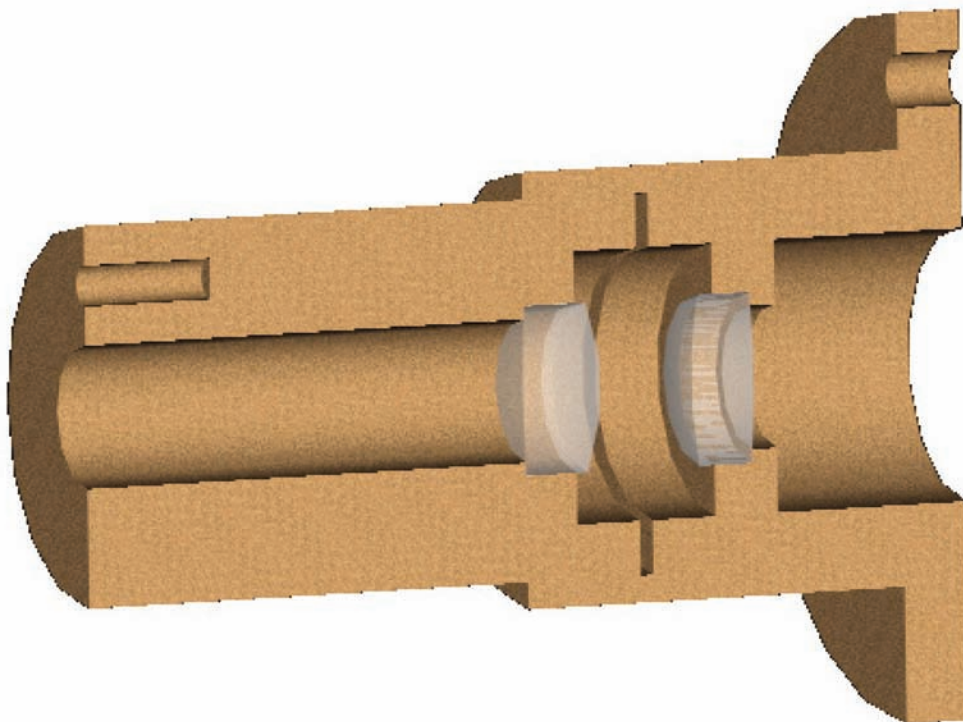


Figura 2.11- Viste em corte do sistema óptico de entrada no monocromador. Transcrito de [47].

2. Configurações experimentais

Devido ao facto de o sistema óptico de entrada ter sido projectado para uma fibra óptica diferente foi necessário proceder à optimização deste sistema para as presentes condições de trabalho. Assim foram efectuadas várias simulações no “software” Optica Mathematica 5.0 para várias posições da fibra óptica em relação ao sistema óptico de entrada, para várias larguras de fenda e diferentes comprimentos de onda. Pode-se observar na Figura 2.12 uma destas simulações para uma abertura da fenda de 0,125 mm e um comprimento de onda de 400 nm da luz incidente, tendo-se obtido para este caso uma posição da fibra óptica a 23,9 mm da primeira lente e uma perda de intensidade luminosa de cerca de 33% após a fenda de entrada.

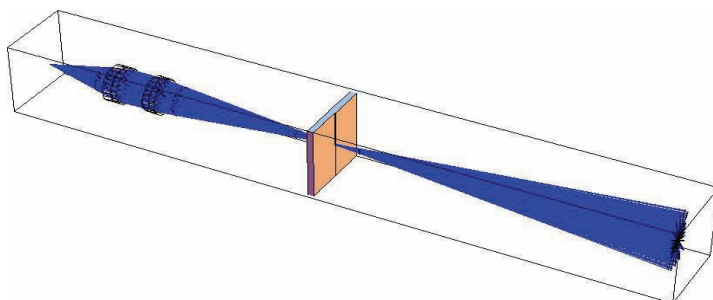


Figura 2.12- Representação gráfica da simulação do sistema óptico de entrada para uma largura da fenda de 0,125 mm e um comprimento de onda da luz incidente de 400 nm.

Os resultados obtidos contribuíram para a configuração do sistema óptico de entrada permitindo reduzir a largura das fendas por um factor de 8 melhorando a resolução, mantendo contudo a mesma intensidade do sinal no fotomultiplicador.

2.4 Programa de controlo e aquisição integrado

Como foi referido anteriormente a fonte de alta tensão permite a aquisição e controlo por porta RS232 e desta forma foi igualmente desenvolvido um programa subrotina de controlo da fonte em LabView. Por fim as três subrotinas para a fonte, o fotomultiplicador e o monocromador foram integradas num único programa para servir a aquisição de dados e o controlo para a obtenção de curvas características $I_p(V)$ e dos espectros ópticos de emissão da descarga.

2. Configurações experimentais

Este programa tem 7 módulos principais e nem sempre é necessário executar todos os módulos. Estes módulos são:

1. Módulo de Inicialização – No início do programa são testadas as comunicações com a fonte de alta tensão, com o controlador do fotomultiplicador e com o monocromador. Caso estes testes não revelem problemas de comunicação o operador define se pretende efectuar a aquisição de uma nova $I_P(V)$ ou efectuar a aquisição de espectros ópticos de emissão de uma curva característica previamente gravada.
2. Módulo de interface principal – Neste módulo são definidos os parâmetros de aquisição das curvas características $I_P(V)$, da tensão de polarização do fotomultiplicador e da aquisição de espectros ópticos. É efectuada igualmente a calibração inicial em comprimento de onda do monocromador introduzindo no programa o valor actual do comprimento de onda lido no mostrador mecânico no corpo deste. Dependendo das aquisições já efectuadas o programa passa para os módulos de aquisição de $I_P(V)$, de escolha dos pontos da $I_P(V)$ para efectuar a aquisição de espectros ópticos de emissão, da preparação do monocromador para a aquisição ou seja colocar o monocromador no comprimento de onda inicial, de aquisição de espectros ópticos de emissão ou descargas de limpeza.
3. Módulo de aquisição das curvas características $I_P(V)$ – Neste módulo a interface do programa é alterada de forma a que o operador possa monitorizar a aquisição da curva característica. Neste módulo o operador apenas pode interromper o processo caso se verifique alguma anomalia.
4. Módulo de escolha dos pontos da $I_P(V)$ para a aquisição de espectros ópticos de emissão – No fim da aquisição de uma curva $I_P(V)$, ou caso seja seleccionado no início do programa trabalhar com uma curva característica previamente gravada, o programa inicia este módulo em que o operador, através de uma interface nova, pode escolher em que pontos da curva característica pretende efectuar a aquisição de espectros ópticos de emissão. Quando terminada esta tarefa o programa volta à interface principal.
5. Módulo de preparação do monocromador – Nesta fase o programa compara a posição actual do monocromador e caso seja diferente do comprimento de onda inicial da aquisição pretendida roda a rede de difracção até atingir este comprimento de onda.
6. Módulo de aquisição do espectro óptico de emissão – Neste módulo a descarga é acesa com a tensão idêntica à registada para o ponto experimental em que se vai efectuar a aquisição do espectro óptico de emissão e esta aquisição é efectuada.

2. Configurações experimentais

7. Módulo de limpeza – Neste módulo é efectuada uma descarga de limpeza, ou seja em atmosfera de Árgon, ao alvo catódico. Os parâmetros desta descarga são escolhidos pelo operador numa nova interface.

2.5 Espectroscopia óptica de emissão com o monocromador SPEX

Foram efectuados vários ensaios de aquisição de curvas características $I_p(V)$ e de espectros ópticos de emissão para diferentes pressões relativas de Azoto na descarga e com um alvo de Titânio.

Na espectroscopia óptica de emissão verificou-se uma razão entre a intensidade do sinal e o ruído muito baixa para os menores valores de tensão e corrente eléctrica e alguma instabilidade na descarga durante o processo de aquisição do espectro óptico. De facto constatou-se que a quando da execução do programa de aquisição e controlo integrado que a rede de difracção só rodava a metade da velocidade do valor máximo, $5 \text{ } \text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$, e não à sua velocidade máxima como pretendido. Este facto levava a que a aquisição de um espectro óptico de emissão entre os $3500 \text{ } \text{\AA}$ e os $8000 \text{ } \text{\AA}$ tivesse uma duração de 15 minutos. Nas condições de descarga a potências eléctricas elevadas este longo período de aquisição levava a um aquecimento acentuado do cátodo e a alterações dos pontos de trabalho de tensão e/ou corrente durante a aquisição.

O programa de aquisição e controlo integrado foi analisado tendo-se concluído que devido aos muitos processos controlados em paralelo pelo programa, este deixava de conseguir uma resolução temporal de 1 ms e reduzia a velocidade de varrimento para metade.

Na Figura 2.13 podem-se observar alguns espectros ópticos de emissão adquiridos com esta configuração experimental.

2. Configurações experimentais

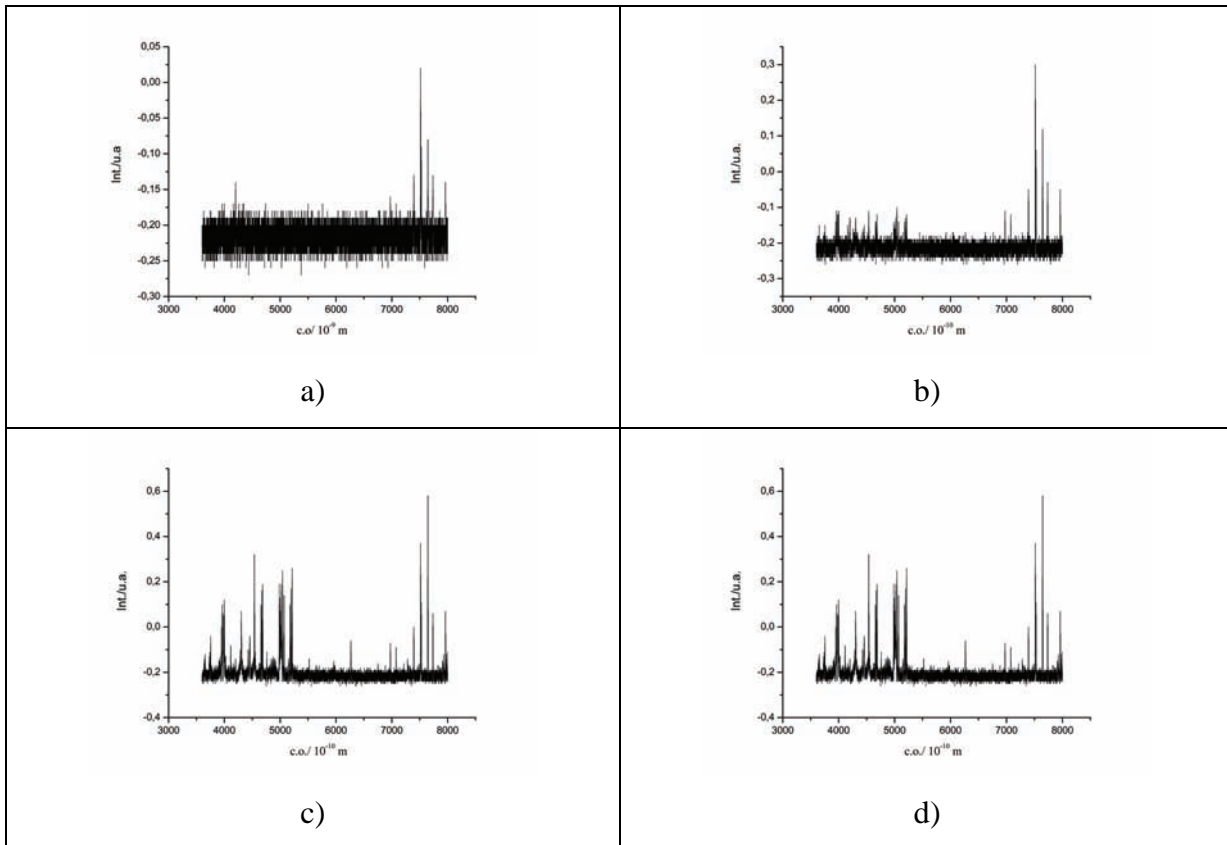


Figura 2.13- Espectros ópticos de emissão em quatro pontos experimentais da curva $I_P(V)$ a 1 Pa com alvo de Titânio e 0% de N_2 na atmosfera de descarga. a) $V=224V$ e $I=0,12 A$ b) $V=279 V$ e $I=0,51 A$ c) $V=306 V$ e $I=1,09 A$ d) $V=337 V$ e $I=3,10 A$.

Com base nos resultados obtidos e visto que o projecto onde era necessário as câmaras de carregamento e de recepção tinha terminado foram feitas várias alterações ao sistema SICMO, ao sistema de espectroscopia óptica de emissão e aos programas de aquisição e controlo. As alterações e optimizações foram:

- Retirar a câmara de carregamento e a de recepção – Esta alteração tem como objectivo por um lado reduzir o tempo de ciclo de vácuo e por outro lado aproximar o sistema de colecção da luz da própria descarga.
- Adquirir e integrar um espectrómetro de aquisição rápida baseado na tecnologia de CCDs com o objectivo de diminuir o tempo total de medida.
- Optimizar o programa de aquisição de curvas características $I_P(V)$.

2. Configurações experimentais

2.6 A segunda configuração do sistema SICMO

Como referido anteriormente o sistema SICMO foi alterado e retiraram-se do sistema as câmaras de carregamento e de recepção de amostras, reduzindo quer o volume a ser bombeado quer a distância entre a colecção da luz e a descarga.

Foi igualmente adquirida uma janela de Quartzo com uma transmitância quase constante no intervalo de comprimentos de onda entre os 200 nm e os 1400 nm. Na Figura 2.14 pode-se observar o sistema SICMO na sua nova configuração.

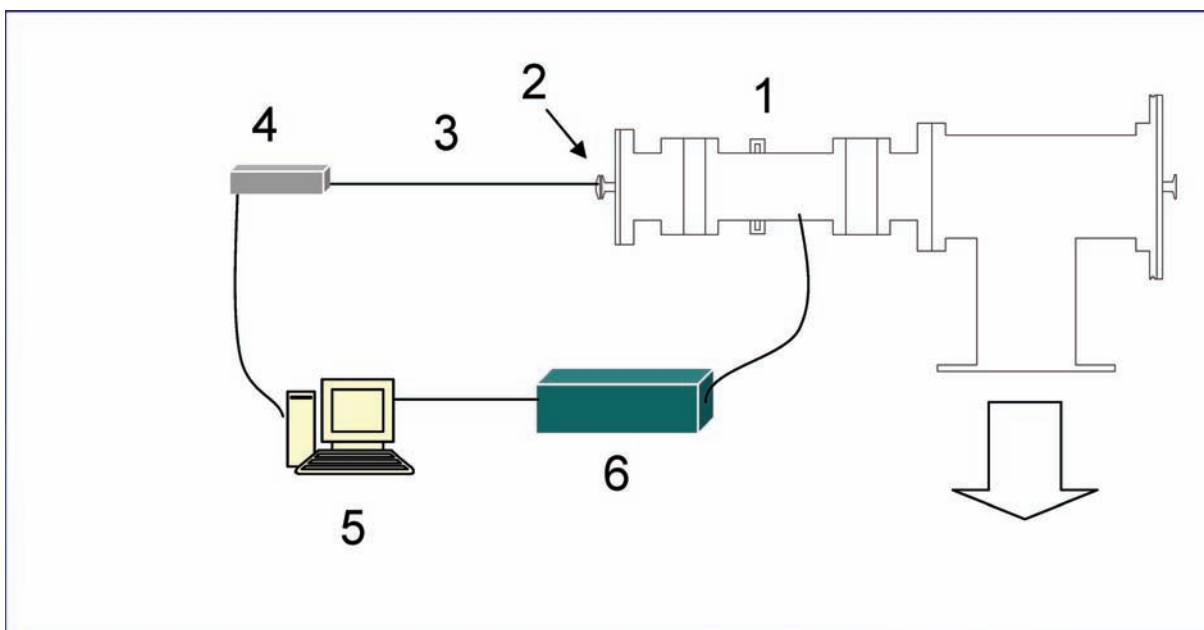


Figura 2.14- Esquema do sistema SICMO na sua nova configuração. 1) Cátodo oco. 2) Janela de Quartzo. 3) Fibra óptica. 4) Espectrómetro. 5) Computador de aquisição e controlo. 6) Fonte de alta tensão.

O sistema de bombeamento do sistema SICMO nesta configuração é constituído por uma bomba rotatória Alcatel 2020 A com velocidade de bombeamento de $21,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ e por uma bomba turbomolecular Alcatel V300 com velocidade de bombeamento de $880 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$.

O sistema de introdução de gases foi igualmente alterado acrescentando uma linha para o Acetileno e respectiva microválvula.

Os medidores de pressão foram igualmente substituídos por um manómetro do tipo Pirani e por um manómetro do tipo Penning e controlados por uma unidade de controlo Edwards 1005. A medição de ambos os manómetros foi calibrada para atmosferas de Árgon, Azoto e Acetileno no Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo (METROVAC) do CEFITEC.

2.7 Espectrómetro AvaSpec 3648 USB2

Foi adquirido um espectrómetro óptico de aquisição rápida AvaSpec-3648-USB2 baseado na tecnologia de CCD. Este espectrómetro tem uma montagem do tipo Czerny-Turner de 75 mm, uma grelha de difracção estática com 300 linhas por milímetro e uma fenda de entrada de 10 μm . Com esta configuração o espectrómetro tem uma janela de observação entre os 200 nm e os 1100 nm e uma resolução de 0,5 nm. Os tempos de aquisição podem variar entre os 10 μs e os 10 minutos. O espectrómetro vem calibrado de fábrica e é garantido uma correlação mínima de 95% entre o sinal registado e a intensidade luminosa incidente.

Foi igualmente adquirido e implementado um sistema de fibra óptica com sistema de lentes de colimação para fazer o acoplamento do espectrómetro ao sistema SICMO.

O espectrómetro comunica com o computador por porta USB 2 sendo fornecidas as bibliotecas de programação e comunicação para várias linguagens de programação, incluindo a linguagem LabView.

Testes iniciais indicaram ser possível obter sinais com intensidade significativa para tempos de aquisição da ordem dos 100 ms a 200 ms para os menores valores de potência de descarga, sendo que se optou por fazer a aquisição da média de 10 aquisições consecutivas e consequentemente as aquisições a estes valores de potência eléctrica tem uma duração máxima de 2 s.

2.8 O segundo programa de aquisição e controlo integrado

Visto que o espectrómetro AvaSpec 3648 permite a aquisição de espectros ópticos de forma muito mais rápida que o sistema monocromador SPEX foi decidido alterar a estrutura do programa de aquisição e controlo, passando a aquisição dos dados de espectroscopia óptica de emissão a serem efectuados simultaneamente com a aquisição da curva característica $I_p(V)$ e adquirindo-se um espectro óptico em cada ponto da referida curva característica.

O programa de aquisição e controlo foi construído na linguagem de programação LabView 8.0 e tem dois módulos principais, cada um com a sua interface própria, e várias subrotinas secundárias de definição de parâmetros opcionais da fonte de tensão e do espectrómetro. Os módulos principais são o módulo de aquisição de curvas características $I_p(V)$ e espectros

2. Configurações experimentais

ópticos de emissão (módulo 1) e o módulo de deposição de filmes finos e limpeza do alvo catódico (módulo 2).

Na Figura 2.15 encontra-se representada a interface do módulo 1 e são assinalados os controlos e indicadores mais importantes. Estes são:

1. Painel onde são definidos os parâmetros de tensão, corrente e potência eléctrica máximos durante a aquisição da curva $I_p(V)$. Existe um controlo de segurança no programa que termina a aquisição e desliga a fonte quando a potência eléctrica é superior a 1,5 kW.
2. Indicadores analógicos e digitais dos valores actuais de tensão, corrente e potência eléctrica.
3. Gráfico onde se apresenta a curva $I_p(V)$ adquirida até ao momento.
4. Gráfico onde se apresenta o último espectro de emissão adquirido.
5. Botões de início e paragem do processo de aquisição.

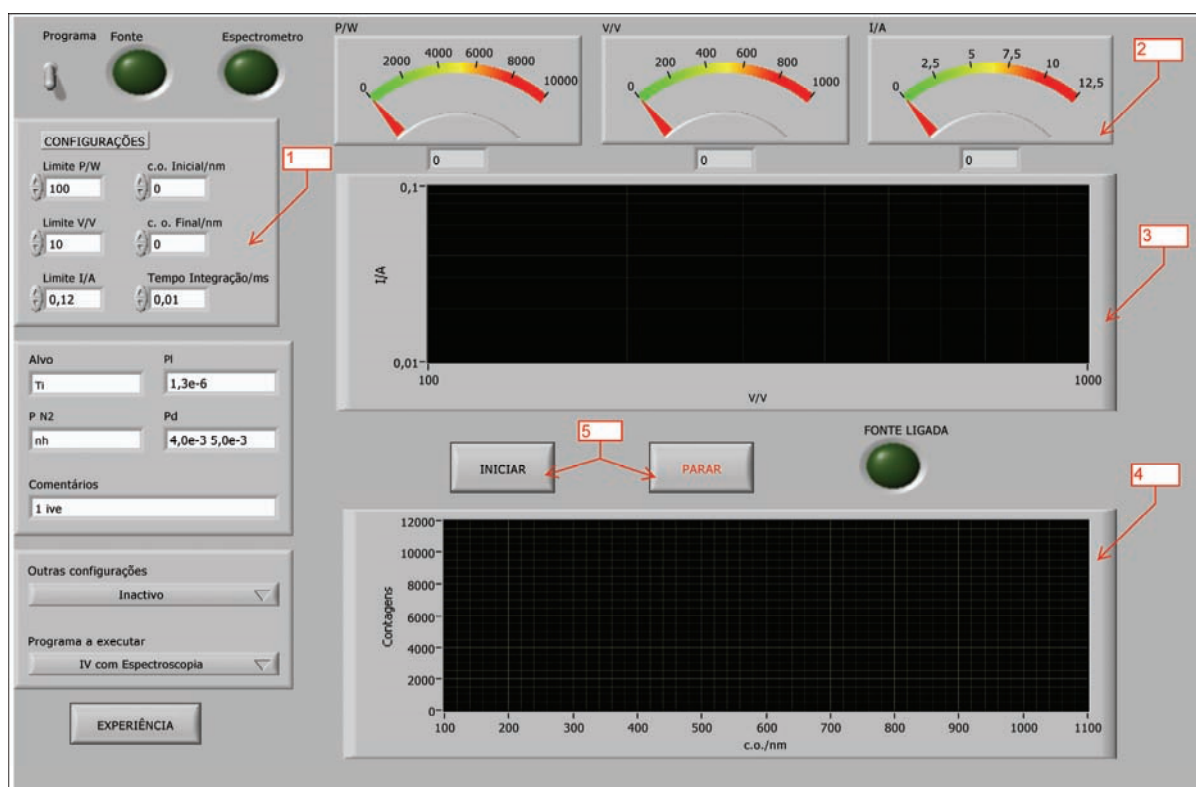


Figura 2.15- Interface do programa de aquisição e controlo para a aquisição de curvas características $I_p(V)$ e espectroscopia óptica de emissão. Os componentes numerados encontram-se descritos no texto.

2. Configurações experimentais

Este programa inicia por acender a descarga limitando a corrente eléctrica no valor mínimo permitido pela fonte de tensão, 0,12 A, e adquire o valor da tensão para esse valor de corrente. De seguida limita a descarga neste valor de tensão e adquire um espectro óptico de emissão testando se o valor máximo de intensidade se encontra entre os valores de 7000 contagens por segundo e 14000 contagens por segundo. Este passo serve para garantir que nenhum elemento do conjunto de detectores se encontra em saturação ou que o sinal é demasiado fraco. Caso o valor máximo de intensidade medida não se encontre neste intervalo o tempo de integração é ajustado para se verificar esta situação.

De seguida a tensão é gradualmente descida, Volt a Volt, até o valor de corrente medido ser o valor mínimo possível de medir pela fonte, 0,07 A. Este é o primeiro valor registado da curva característica e é adquirido o primeiro espectro óptico. O valor de tensão é seguidamente aumentando e é registado um novo ponto e adquirido um novo espectro óptico sempre que se verifique que um incremento de tensão e corrente eléctrica em relação ao último ponto. Quando a descarga atinge um valor superior a algum dos limites definidos pelo operador ou a potência eléctrica seja superior a 1,5 kW a fonte é desligada e os dados da curva característica são automaticamente guardados no disco rígido do computador. Os dados adquiridos dos espectros ópticos de emissão são guardados no computador sempre que a aquisição de cada espectro termina.

No módulo 2 os indicadores e controlos são semelhantes havendo algumas opções específicas para a produção de filmes finos e para descargas de limpeza, ver Figura 2.16.

2. Configurações experimentais

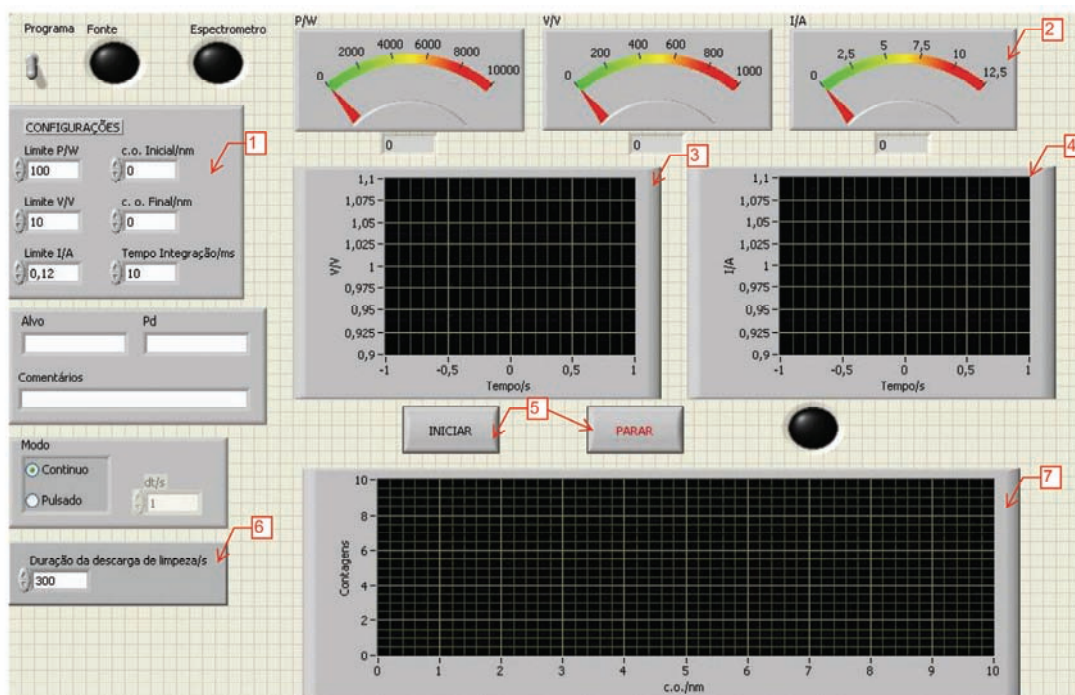


Figura 2.16- Interface do programa de aquisição e controlo para a produção de filmes finos e descargas de limpeza. Os componentes numerados encontram-se descritos no texto.

Neste caso os controlos e indicadores mais importantes são:

1. Painel onde são definidos os parâmetros de limite da tensão, corrente e potência eléctrica durante a descarga de limpeza e deposição de filmes finos.
2. Indicadores analógicos e digitais dos valores actuais de tensão, corrente e potência eléctrica.
3. Gráfico da tensão em função do tempo decorrido.
4. Gráfico da corrente eléctrica em função do tempo decorrido.
5. Botões de início e paragem do processo.
6. Controlo de definição da duração da deposição ou da descarga de limpeza.
7. Gráfico do último espectro óptico de emissão adquirido.

Neste módulo a descarga é iniciada tendo como limites máximos os parâmetros definidos pelo operador no controlo 1 descrito anteriormente, sendo que por norma um desses parâmetros limita a subida dos outros dois até aos valores máximos. A descarga tem uma duração igual a determinada pelo operador que poderá monitorizar as variações dos valores de tensão e corrente eléctrica assim como os espectros ópticos de emissão.

2. Configurações experimentais

Estas últimas funções são importantes quer para as descargas de limpeza do alvo catódico pois o alvo quando se encontra limpo tende a estabilizar os valores de tensão e corrente e os espectros ópticos são idênticos aos registados em descargas não reactivas para a mesma pressão e potência eléctrica.

São igualmente de grande utilidade para verificar se não existem variações significativas durante a deposição de filmes finos.

3 Estudo da descarga

Neste capítulo estudam-se as descargas com base nas curvas características $I_p(V)$ para alvos de Ti, Cu e Al. As medidas obtidas a diferentes pressões totais de descarga (0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa para o caso do alvo de Ti e 0,5 Pa e 0,9 Pa para os dois outros materiais de alvo) e diferentes pressões relativas de gases reactivos na atmosfera de descarga, são apresentados e os resultados são interpretados.

3.1 *Curvas características $I_p(V)$*

3.1.1 Atmosfera de Ar

As curvas $I_p(V)$ adquiridas em atmosfera pura de Árgon servem de base de comparação com o resto do estudo de forma a se poder observar a influência dos gases reactivos nas características macroscópicas da descarga. No caso do alvo de Ti as $I_p(V)$, ver Figura 3.1, apresentam uma subida da corrente com a tensão mais acentuado no início da curva para depois, de uma forma aproximadamente constante, se verificar uma forte redução do crescimento da corrente em função da tensão. As curvas estão compreendidas entre os valores de 230 V e 345 V, sendo que se verifica uma diminuição da tensão de início de descarga com o aumento da pressão total. Verificando-se que se está no ramo à esquerda do mínimo na curva de Paschen.

3. Estudo da descarga

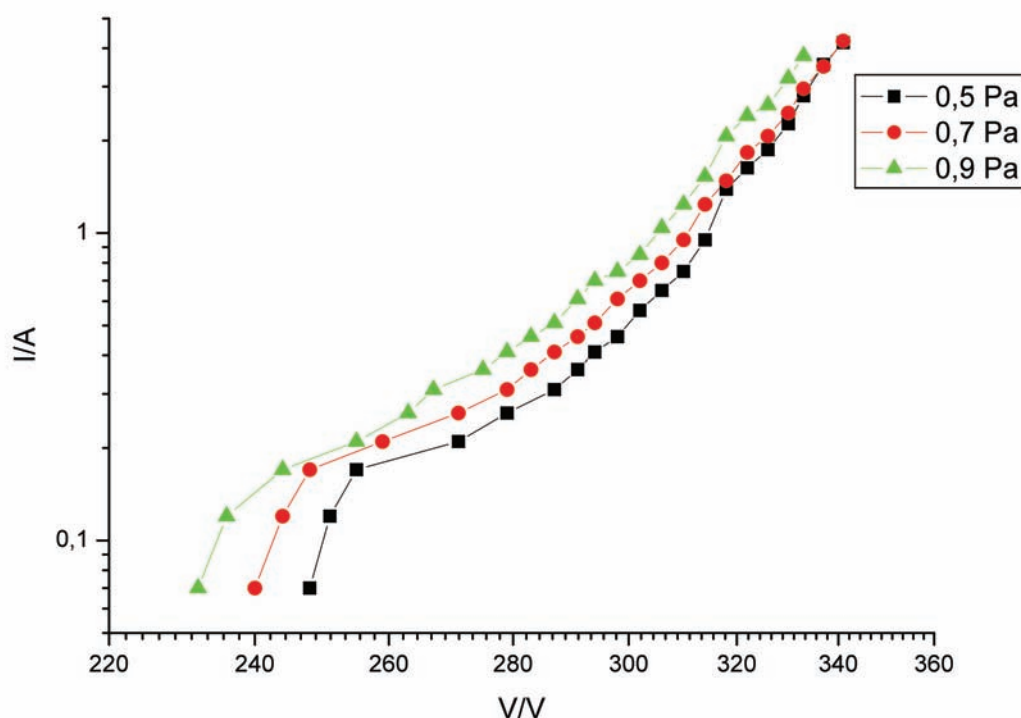


Figura 3.1- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Ti e atmosfera de Ar.

No caso do alvo de Cobre, ver Figura 3.2, regista-se igualmente um declive maior perto do limiar das curvas, sendo que na restante parte das curvas $I_p(V)$ apresentam um declive menor. De referir que o comportamento da curva é muito mais regular nesta última secção de que no caso do Titânio. As curvas estão compreendidas entre os valores de tensão de 295 V e 525 V, ou seja valores superiores aos verificados para o alvo de Ti. Tal como no caso do alvo de Ti verifica-se um valor de tensão inicial menor para a situação de maior pressão total.

Para o alvo de Alumínio, na Figura 3.3, observa-se igualmente um maior crescimento da corrente com o aumento da tensão para os valores iniciais, mas de seguida a corrente estabiliza num valor constante durante um intervalo relativamente extenso de valores de tensão. No fim deste intervalo a corrente volta a subir com o aumento da tensão, agora de forma muito regular. Para a pressão de 0,5 Pa a corrente mantém-se constante, em 0,21 A, entre os valores de 193 V e 310 V, enquanto para a pressão de 0,9 Pa se verifica esta situação entre os valores 185 V e 287 V mas para um valor de corrente de 0,17 A.

3. Estudo da descarga

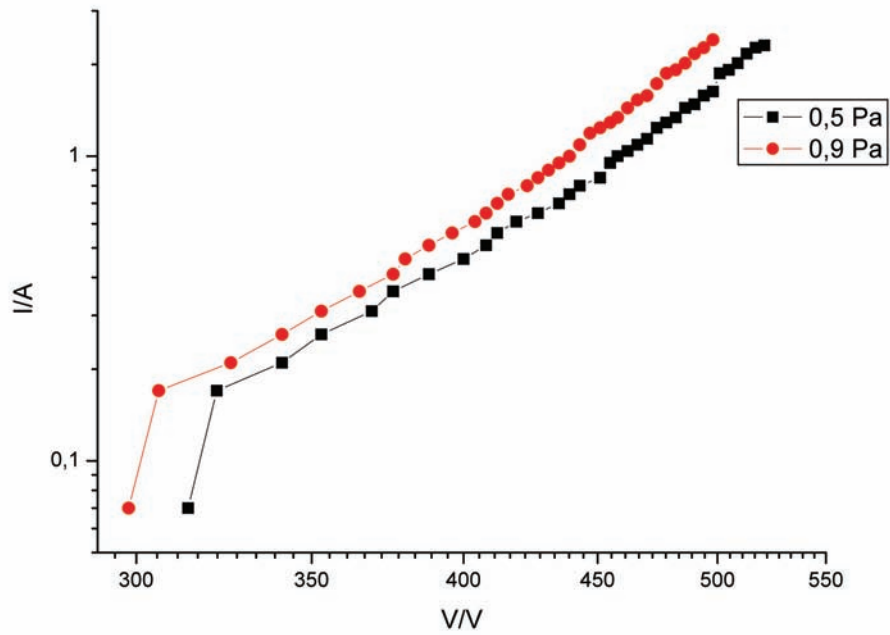


Figura 3.2- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Cu e atmosfera de Ar.

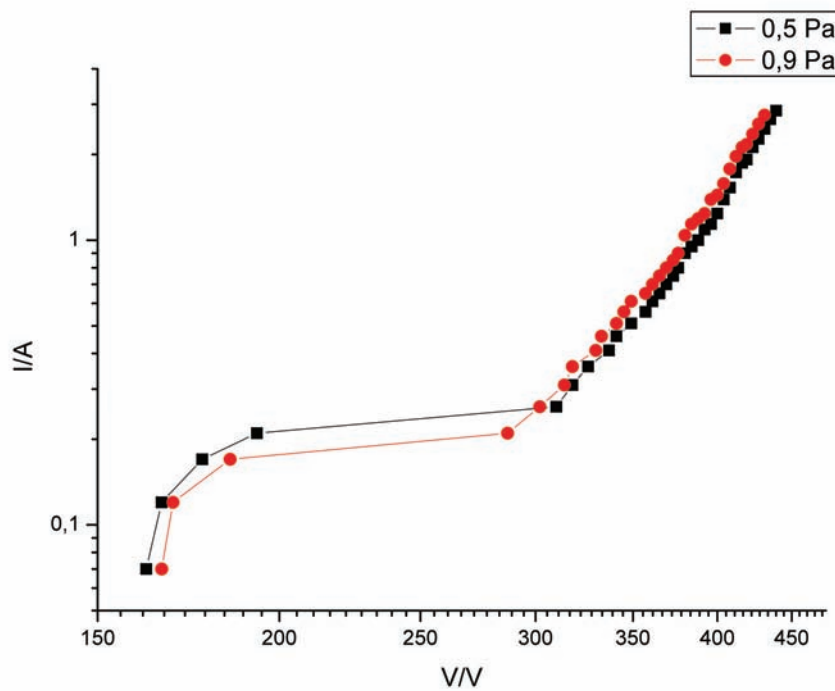


Figura 3.3- Curvas características $I_p(V)$ para as pressões de descarga indicadas com alvo de Al e atmosfera de Ar.

3. Estudo da descarga

É de referir igualmente que, ao contrário dos outros dois materiais de alvo já falados, no caso do Alumínio é a pressão de 0,5 Pa que tem a tensão inicial menor. No caso do Alumínio estaríamos assim muito perto do mínimo de Paschen mas para a sua direita. Isto poderá dever-se a uma elevada taxa de emissão de electrões secundários da superfície do cátodo de Alumínio amplificada pelas contaminações de óxidos sempre presentes. De facto a descarga com a pressão total de 0,9 Pa só passa a ter uma corrente superior depois de sair da zona de estagnação da corrente, em que o alvo catódico se poderá considerar limpo de gases residuais. As curvas obtidas com o Al estão compreendidas entre os valores de 160 V e 440 V.

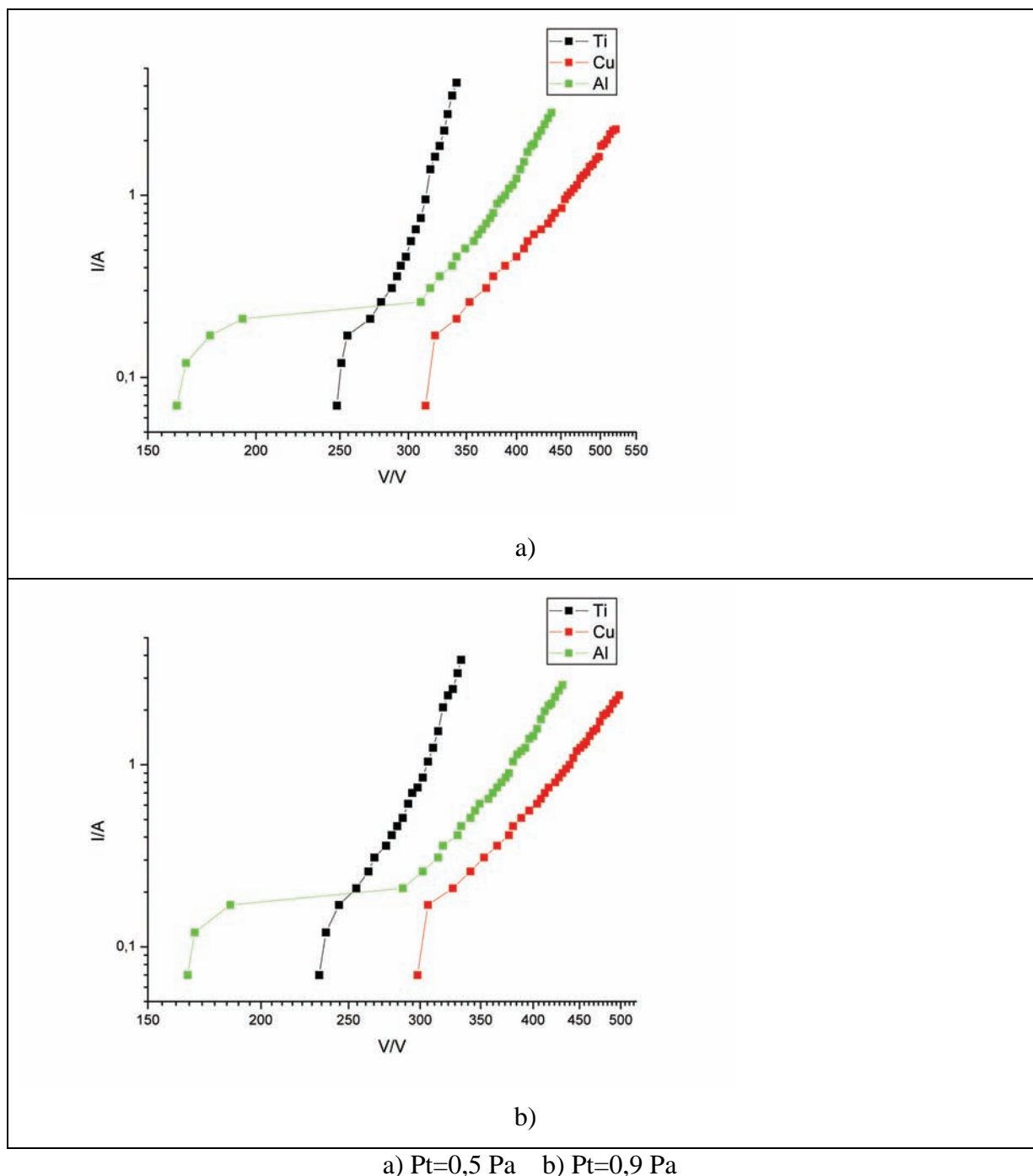


Figura 3.4- Curvas características $I_p(V)$ para os três materiais de alvo para as pressões totais de 0,5 Pa e 0.9 Pa.

3. Estudo da descarga

Na Figura 3.4 pode-se observar as curvas características para os três materiais de alvo diferentes e para as pressões totais de 0,5 Pa e 0,9 Pa. O variação das $I_p(V)$ com o material do alvo apresenta o mesmo comportamento nas duas pressões totais e observa-se, sem contar com as tensões mais baixas, que o as curvas $I_p(V)$ para o Ti apresentam uma corrente superior para a mesma tensão do que as curvas dos outros dois materiais, seguida das curvas do Al.

A grande diferença de comportamento das curvas regista-se para as baixas tensões no caso do Alumínio, que apresenta uma tensão inicial muito mais baixa, seguido de uma estagnação no valor da corrente para um intervalo de tensões que chega a ter uma amplitude de 117 V. Este facto poderá ser explicado pelo facto de a superfície de Alumínio aumentar o seu coeficiente de emissão secundária quando coberta de gases residuais ou de óxidos. Assim devido à pequena tensão eléctrica aplicada os iões e átomos de Árgon poderão não ter energia suficiente para produzir a pulverização catódica ou para limpar a superfície dos contaminantes. Com o aumento da tensão os iões e átomos de Árgon aumentarão a sua energia e limpando de forma mais eficiente a superfície catódica, reduzindo a área do alvo que se encontra contaminada e desta forma reduzindo também o número de electrões emitidos pelo cátodo por efeito de emissão secundária. O patamar observado nas curvas características $I_p(V)$ para o alvo de Alumínio seria desta forma o resultado do equilíbrio entre a redução do coeficiente de emissão secundário da superfície catódica ao ser limpa e do aumento da energia dos iões e átomos de Árgon que colidem com a mesma. Este equilíbrio é desfeito no momento em que os iões e átomos da atmosfera de descarga têm energia superior ao limiar de pulverização com a introdução de Alumínio na descarga.

3.1.2 Mistura Ar e N₂

As pressões parciais investigadas para a mistura de Ar e N₂ foram 1%, 5%, 10%, 20%, 50%, 90% e 100% para os três materiais de alvo. No caso do alvo de Titânio foram estudadas as curvas características e a espectroscopia de emissão nas pressões totais de 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa enquanto para os alvos de Cobre e Alumínio foram efectuados os estudos nas pressões 0,5 Pa e 0,9 Pa.

-Alvo de Titânio

As curvas $I_p(V)$ apresentadas na Figura 3.5 não apresentam diferenças qualitativas no seu comportamento devido a efeitos de pressão total de descarga na gama de pressões estudada.

3. Estudo da descarga

Assim sendo vai-se analisar em mais detalhe as curvas características para a pressão total de descarga a 0,5 Pa, sendo as observações de uma forma geral igualmente válidas para as outras duas pressões totais de descarga.

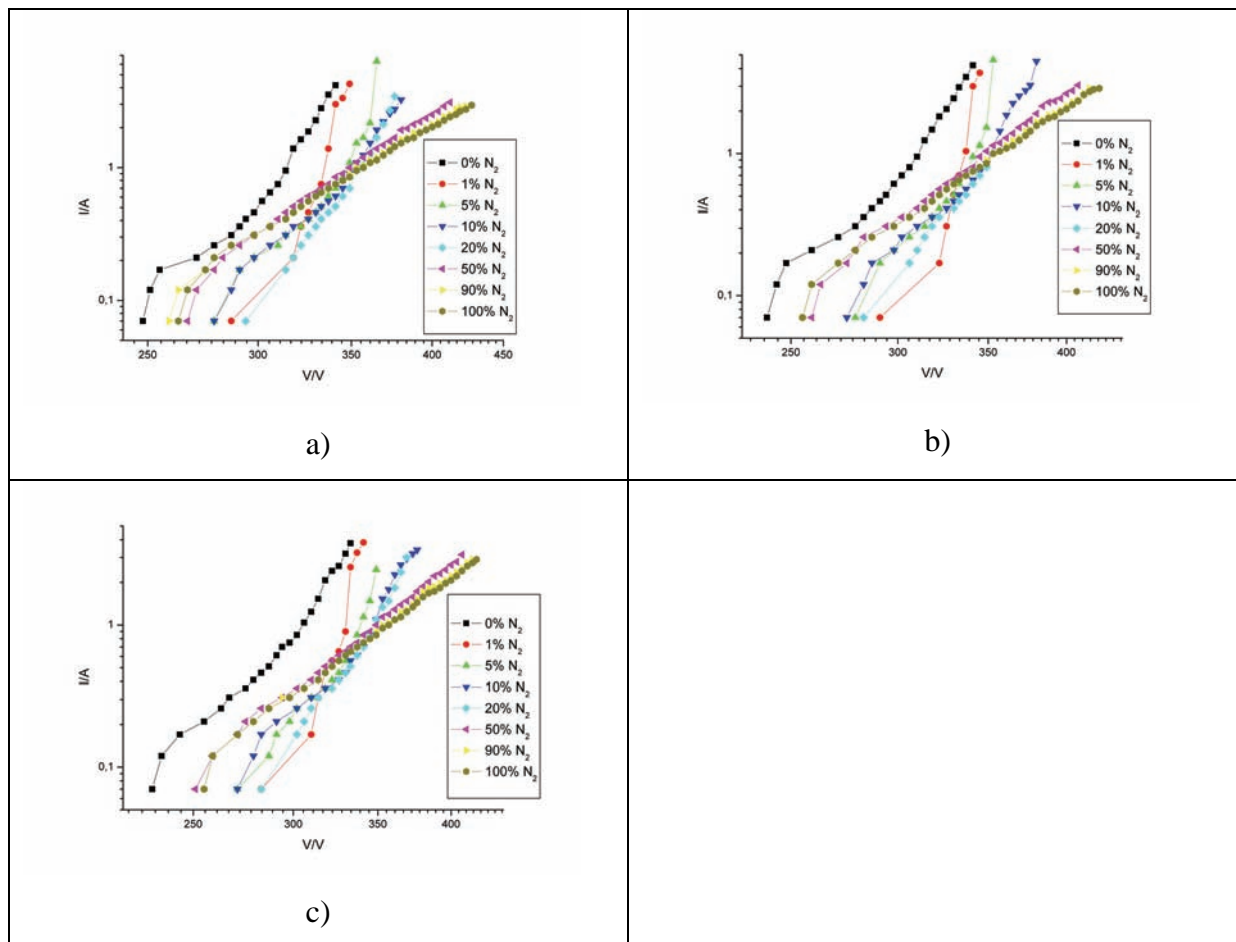


Figura 3.5- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Ti a diferentes pressões totais de descarga. a) 0,5 Pa b) 0,7 Pa c) 0,9 Pa

Para as curvas $I_p(V)$ para a pressão de 0,5 Pa da Figura 3.6 observa-se que a introdução de uma pequena percentagem de Azoto na atmosfera de descarga provoca uma alteração muito significativa da resposta em corrente da descarga para a mesma tensão aplicada.

3. Estudo da descarga

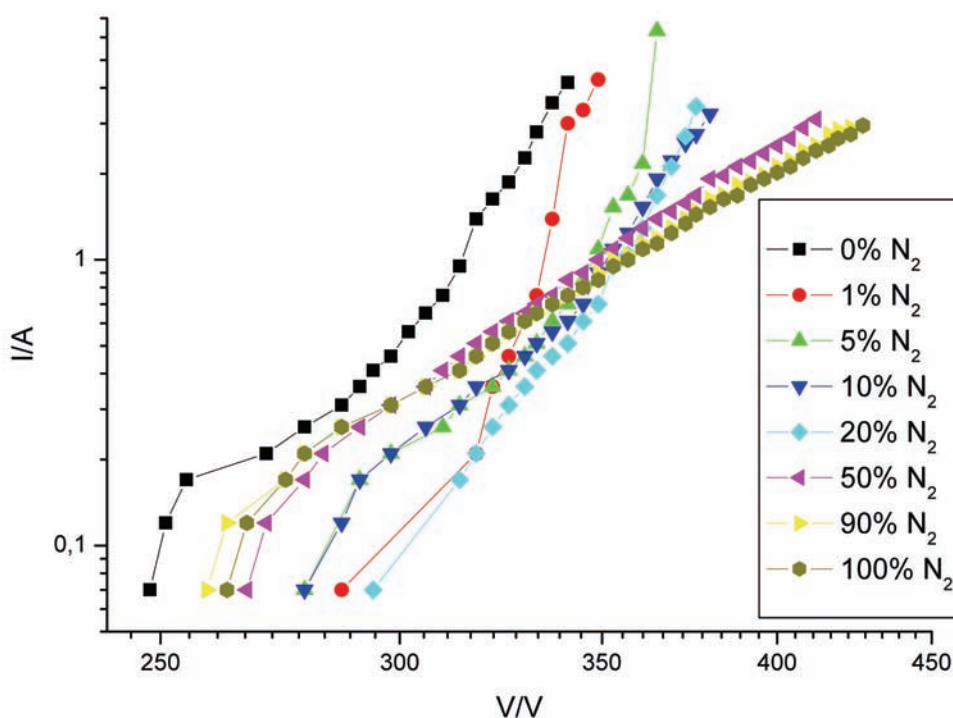


Figura 3.6- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Ti a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

De facto a introdução de apenas 1% de N_2 na atmosfera de descarga leva a uma muito forte redução na corrente eléctrica e à medida que a tensão sobe existe uma aproximação ao comportamento da descarga sem Azoto. Se considerar apenas a metade superior do domínio das tensões de cada $I_p(V)$ a partir de cerca de 340 V verifica-se o mesmo comportamento, ou seja uma redução da taxa de crescimento da corrente com o aumento da pressão relativa de Azoto até esse valor de tensão.

A primeira metade de cada curva característica apresenta um comportamento menos regular, em que se verifica uma maior corrente eléctrica para a mesma tensão com o aumento da pressão relativa de azoto. No entanto todas as curvas $I_p(V)$ em que existe a presença de Azoto na atmosfera de descarga apresentam sempre uma corrente inferior à registada para a curva a 100% de Árgon.

Analisando a tensão mínima em que se consegue manter a descarga estável, primeiro ponto de cada curva, observa-se igualmente um comportamento não constante, ver Figura 3.7.

3. Estudo da descarga

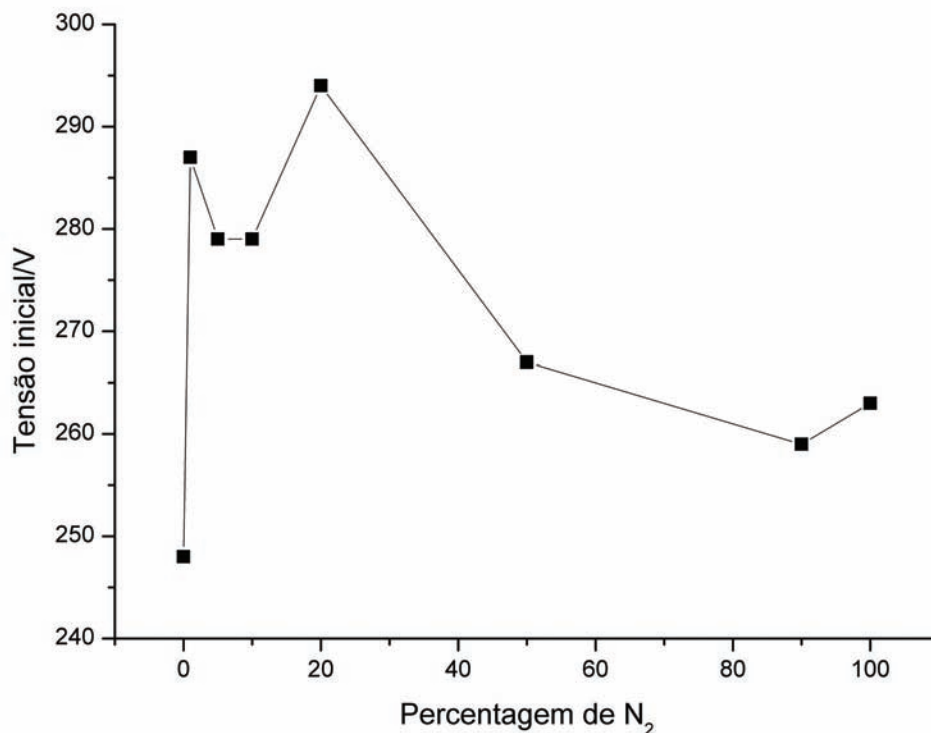


Figura 3.7- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de N₂ na atmosfera de descarga com alvo de Ti e 0,5 Pa de pressão total.

De facto a tensão mínima a que se consegue manter a descarga estável inicialmente sobe cerca de 40 V ($\approx 16\%$) com a introdução de 1% de Azoto na atmosfera de descarga, para de seguida descer um pouco (cerca de 10V), voltar a subir atingindo o máximo aos 20% de Azoto e de seguida descer para valores mais próximos da atmosfera não reactiva e finalmente apresentar uma pequena subida ao passar dos 90% para os 100% de Azoto na atmosfera de descarga. O máximo aos 20% de Azoto poderia indicar a possibilidade de um erro de medida pois vem contrariar o que de outra forma se poderia considerar como um tendência de descida ou manutenção da tensão inicial. Contudo este facto verifica-se, de uma forma mais ou menos acentuada em cada caso, para todas as pressões totais estudadas o que leva a concluir ser um fenómeno característico da descarga.

Pode-se dividir as várias curvas características para diferentes pressões relativas de Azoto em três grupos distintos em função do seu comportamento. O primeiro grupo consiste apenas na curva $I_p(V)$ com 1% de N₂ na atmosfera de descarga. Esta curva apresenta uma aproximação às curvas de 5% a 20% de Azoto para as tensões mais baixas e uma aproximação à curva característica não reactiva para as tensões mais elevadas.

3. Estudo da descarga

O segundo grupo consiste nas pressões relativas de 5%, 10% e 20% que a tensões mais elevadas apresentam correntes intermédias entre a curva não reactiva e as curvas a maiores pressões relativas de Azoto. Na gama de tensões mais baixas existe a discrepância de comportamento já referida para a curva de 20%, mas as curvas de 5% e 10% de N_2 são praticamente idênticas nesta gama de tensões.

O terceiro grupo consiste nas pressões relativas de Azoto de 50%, 90% e 100% na generalidade apresentam um grande paralelismo.

- Alvo de Cobre

No caso do alvo de Cobre também não se verificam diferenças de comportamento entre as duas pressões totais estudadas e assim é suficiente analisar em mais detalhe as curvas $I_p(V)$ para uma das pressões totais.

As curvas características com o alvo de Cu apresentam um comportamento inverso para o aumento da pressão relativa de Azoto com o verificado com o alvo de Ti, ou seja um aumento de corrente eléctrica para quase a totalidade dos pontos quando a percentagem de N_2 é aumentada, ver Figura 3.8.

Pode-se dividir o conjunto de curvas características em dois grupos distintos. O primeiro grupo consiste nas pressões relativas de Azoto a 1%, 5%, 10% e 20% e apresenta uma corrente sempre superior para a mesma tensão que a registada para a atmosfera não reactiva. Apresentam igualmente um comportamento de aumento de corrente entre si com o aumento de N_2 na atmosfera de descarga.

O segundo grupo de curvas, de 50% a 100% de N_2 , apresenta um comportamento misto em relação ao grupo anterior e em relação à $I_p(V)$ sem Azoto e uma relação inversa entre si em relação ao verificado no primeiro grupo. De facto verifica-se uma redução de corrente eléctrica para a mesma tensão entre estas três curvas características com a subida de pressão relativa de Azoto na atmosfera de descarga. Observa-se igualmente uma variação mista de corrente em relação às curvas a menores pressões relativas de Azoto, de 0% a 20% de N_2 , ou seja na primeira metade das $I_p(V)$ (a menor tensões) verifica-se uma corrente superior do que a menores percentagens de Azoto e uma corrente inferior na segunda metade (tensões mais elevadas). No extremo superior das tensões chega-se mesmo a observar uma corrente eléctrica inferior às observadas na curva característica sem Azoto.

3. Estudo da descarga

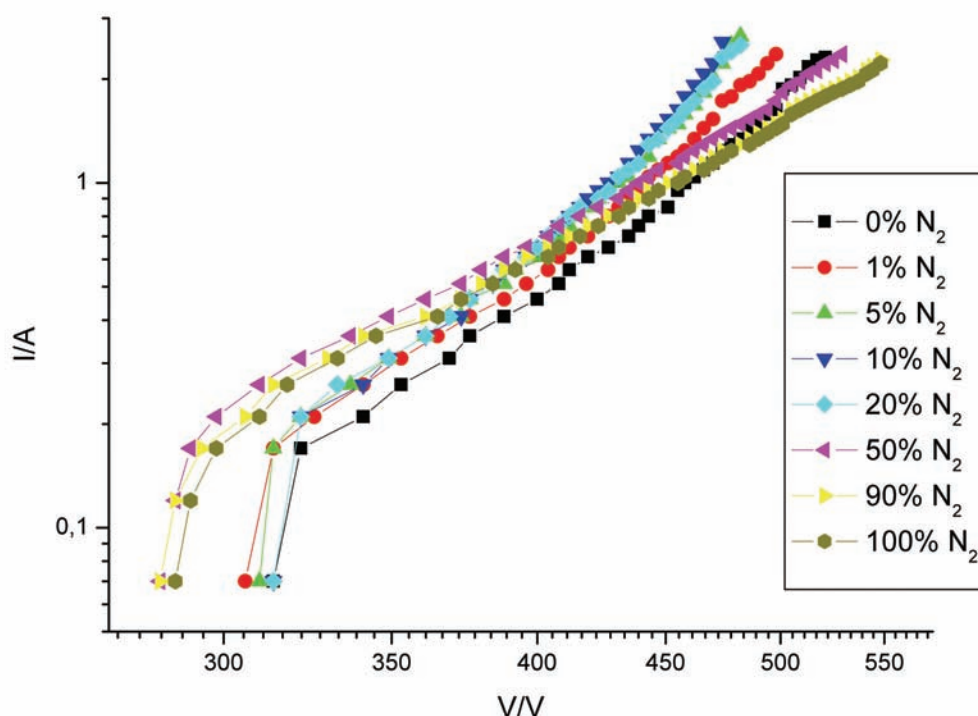


Figura 3.8- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

As tensões mínimas em que é possível obter uma descarga estável têm em geral um comportamento inverso ao verificado para o alvo de Titânio, ver Figura 3.9, com valores sempre iguais ou inferiores aos observados para a curva característica a 0% de Azoto.

- Alvo de Alumínio

Para o caso do alvo de Al as curvas características apresentam um comportamento semelhante ao verificado para o alvo de Cu mas com diferenças de correntes para a mesma tensão muito mais significativas, ver Figura 3.10.

Verifica-se igualmente que para os dois valores mais baixos de percentagem de Azoto na atmosfera de descarga (1% e 5%) um aumento inicial de corrente eléctrica com o subir da tensão e depois uma saturação da corrente durante uma subida de tensão que em alguns casos é de cerca de 100V, tal como se tinha observado para a $I_p(V)$ a 0% de N_2 . Este fenómeno é igualmente observável nas curvas a 10% e 20% de Azoto mas já muito atenuado e a sua total ausência para os três valores superiores de concentrações de Azoto na atmosfera de descarga.

3. Estudo da descarga

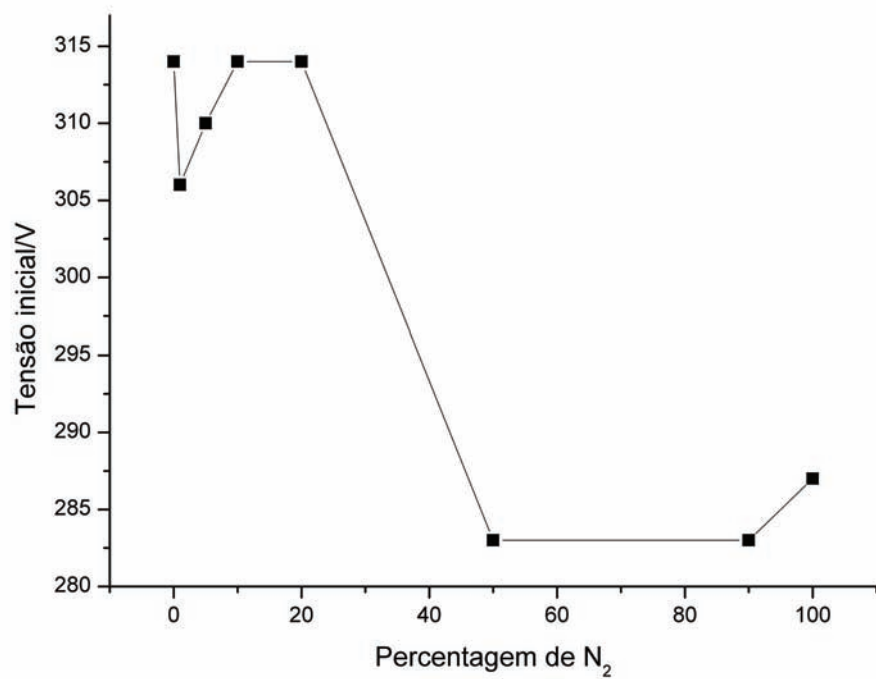


Figura 3.9- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de N_2 na atmosfera de descarga com alvo de Cu e 0,5 Pa de pressão total.

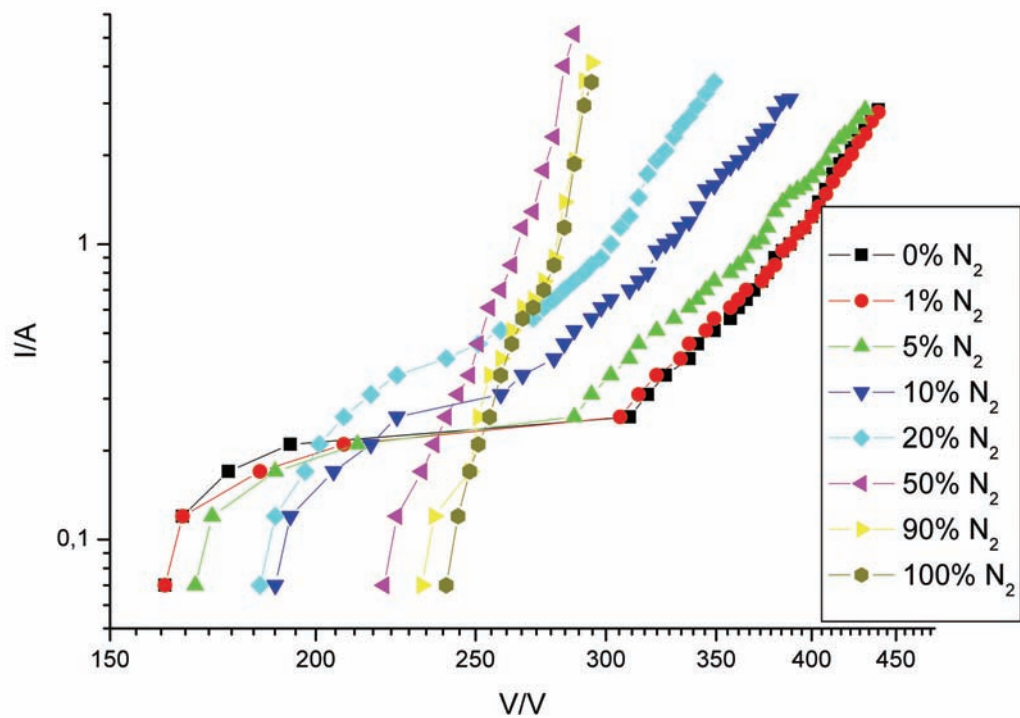


Figura 3.10- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de N_2 com alvo de Al a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

3. Estudo da descarga

Pode-se dividir as curvas características em três conjuntos diferentes consoante o seu comportamento geral com a subida da tensão, mas neste caso o primeiro grupo consiste nas curvas a 1% e 5% de N_2 e em que se poderia igualmente incluir a $I_p(V)$ só com argon. O segundo grupo consiste nas curvas características a 10% e 20% de Azoto e finalmente o terceiro para as curvas de 50%, 90% e 100% de N_2 na atmosfera de descarga.

No primeiro conjunto verifica-se a saturação do valor de corrente eléctrica em 0,21 A com a subida de tensão. Com o aumento da concentração de Azoto na atmosfera de descarga observa-se a diminuição do intervalo em que se verifica a saturação de corrente, intervalo este que tem uma amplitude de 117V para o caso da curva a 0% de N_2 e uma amplitude de 75 V (entre os valores de 212 V e 287 V) para 5% de Azoto.

Para os valores de tensão antes de ser atingido este patamar de corrente a 0,21 A observa-se uma pequena redução de corrente eléctrica com o aumento da percentagem de Azoto e para valores superiores de tensão um efeito contrário, ou seja de incremento da corrente para a mesma tensão.

No segundo conjunto de curvas características observa-se uma corrente superior para todos os valores de tensão na curva com maior valor de pressão relativa de N_2 (20%), embora ainda seja possível definir dois segmentos com comportamentos distintos em cada uma das $I_p(V)$.

Em comparação com o primeiro conjunto verifica-se que a corrente eléctrica da descarga, neste segundo conjunto, é inferior para valores de tensão antes de ser atingido o patamar de 0,21 A e superior para todos os outros valores de tensão.

O terceiro grupo de curvas características apresenta valores de corrente inferiores para o mesmo valor de tensão com o aumento da percentagem de Azoto entre si. Em comparação com os outros dois conjuntos verifica-se um gradiente muito mais acentuado na subida da corrente eléctrica com a tensão. De facto toda a curva $I_p(V)$ para 100% de Azoto está compreendida entre os valores de 240 V e 294 V, enquanto a curva para 5% está compreendida entre 169 V e 431 V.

A corrente eléctrica das curvas características deste terceiro conjunto é inferior ao das curvas do primeiro conjunto antes deste último ter atingido o patamar em 0,21 A e superior para todos os outros pontos. É igualmente inferior à corrente registada para as $I_p(V)$ do segundo conjunto na primeira metade destas e superior para valores superiores de tensão.

O comportamento da tensão inicial das curvas características com a percentagem de Azoto na atmosfera de descarga é diferente dos outros dois metais, apresentando uma subida da tensão com a subida pressão relativa de Azoto de forma praticamente constante, ver Figura 3.11.

3. Estudo da descarga

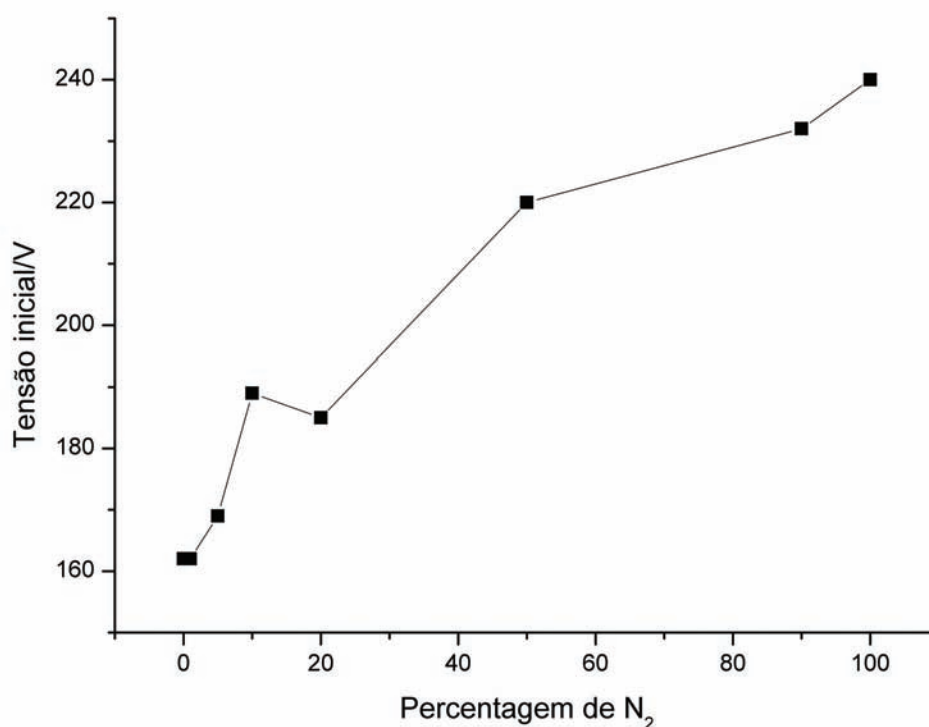


Figura 3.11- Tensão mínima para uma descarga estável para diferentes pressões relativas de N_2 na atmosfera de descarga com alvo de Al e 0,5 Pa de pressão total.

- Resumo

Das observações efectuadas anteriormente pode-se concluir que a presença de Azoto na atmosfera de descarga provoca variações diferentes consoante o material do alvo, ver Figura 3.12.

No caso do alvo de Ti as variações das curvas $I_p(V)$ são mais significativas mesmo para percentagens muito pequenas de N_2 na atmosfera de descarga e a presença deste gás reactivo provoca em geral uma redução da corrente eléctrica para a mesma tensão aplicada.

Para o alvo de Cu observa-se uma menor variação do comportamento das $I_p(V)$ com a introdução de Azoto. De facto entre os materiais do alvo estudados o Cu é o que apresenta menor variação nas suas curvas características. Verificando-se uma pequena subida da corrente eléctrica com o aumento da concentração de N_2 , excepto para os valores mais elevados de percentagem de Azoto e somente nos valores de tensão mais elevados.

No caso do alvo de Al observa-se em geral uma subida dos valores de corrente eléctrica para a mesma tensão com a introdução do Azoto na atmosfera de descarga, mas uma variação menos sensível à presença deste gás reactivo do que no caso do alvo de Ti.

3.Estudo da descarga

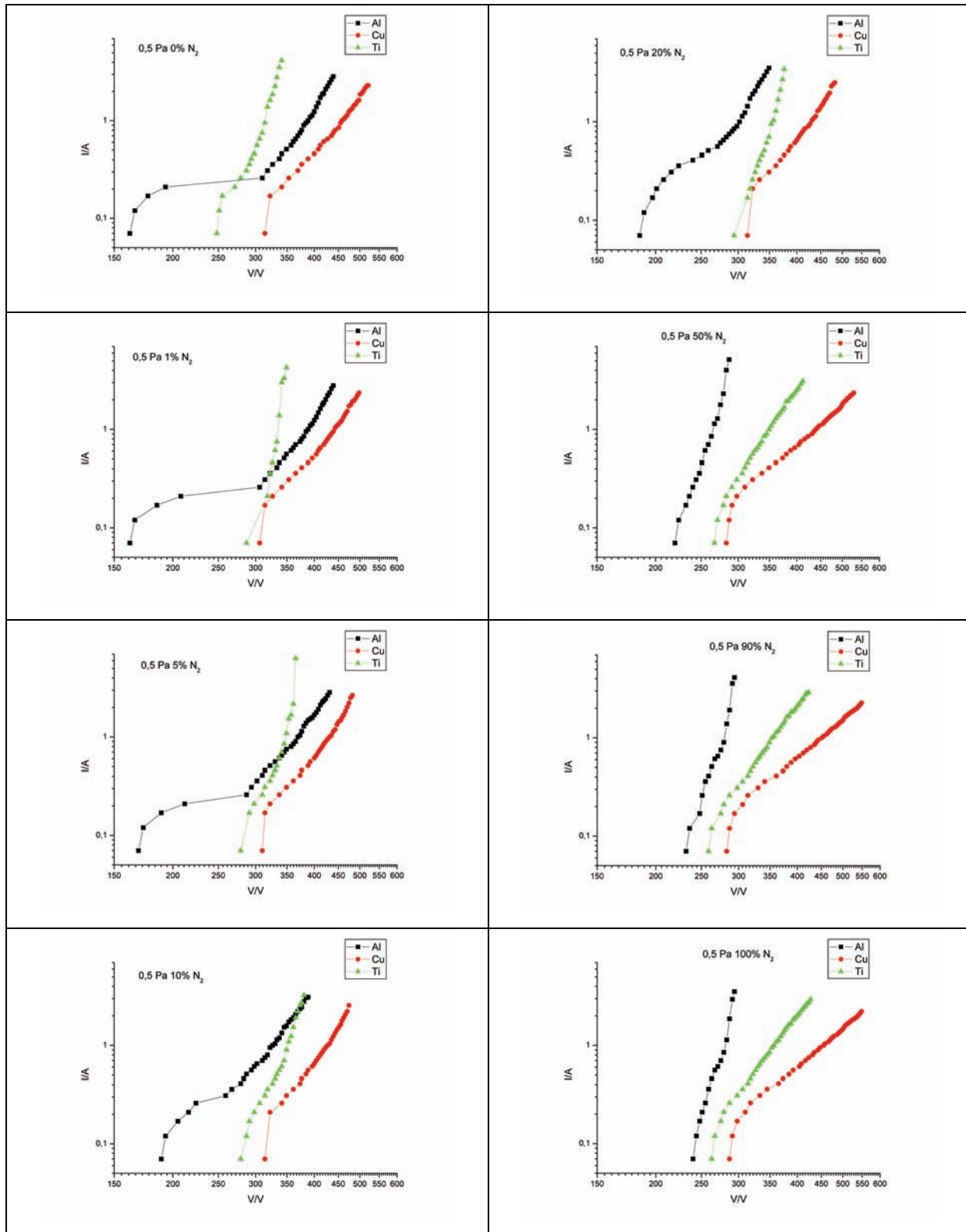


Figura 3.12- Curvas $I_p(V)$ para os 3 materiais de alvo e a diferentes pressões relativas de Azoto na atmosfera de descarga para uma pressão total de 0,5 Pa.

3. Estudo da descarga

Comum aos três materiais é a quase ausência de diferença entre as $I_p(V)$ para as três pressões relativas de Azoto mais elevadas.

3.1.3 Mistura de Ar e C_2H_2

As pressões parciais investigadas para a mistura de Ar e C_2H_2 foram 1%, 5%, 10%, 20%, 50% e 100% para os materiais Ti e Cu. Foi decidido não efectuar o estudo para a percentagem de 90% de Acetileno devido à muito elevada contaminação (“poisoning”) do alvo já verificada para concentrações inferiores de gás reactivo. As curvas características foram obtidas para as pressões totais de descarga de 0,5 Pa e 0,9 Pa, excepto para a descarga só com Acetileno que só foi analisada para a menor das pressões totais.

- Alvo de Titânio

As curvas $I_p(V)$ apresentam um comportamento semelhante para as duas pressões totais de descarga, ver

Figura 3.13, tal como se tinha verificado para o caso de atmosferas de Ar+N₂. Deste modo iremos concentrar a análise do comportamento das curvas características com o aumento de concentração de Acetileno nas curvas obtidas a 0,5 Pa, Figura 3.13 a).

Todas as curvas em que existe a presença de Acetileno na atmosfera de descarga têm em comum o facto de operarem a tensões muito mais elevadas, ou seja a correntes eléctricas inferiores para a mesma tensão, do que a curva para a descarga em atmosfera de Árgon. Por outro lado o aumento da concentração de Acetileno na atmosfera de descarga provocou efeitos não regulares nos comportamentos das curvas $I_p(V)$.

De facto a corrente eléctrica para a mesma tensão desce com a introdução de mais gás reactivo na atmosfera de descarga entre as percentagens de 1% a 10% para de seguida voltar a subir para as percentagens de 20% e 50% e finalmente voltar a descer ligeiramente para a percentagem de 100% de Acetileno. Sendo que esta última curva se encontra sensivelmente a meio de todas as curvas em que existe Acetileno.

As curvas características apresentam um comportamento seguindo a lei de Thornton apenas em pequenos segmentos das mesmas e não de uma forma global.

3.Estudo da descarga

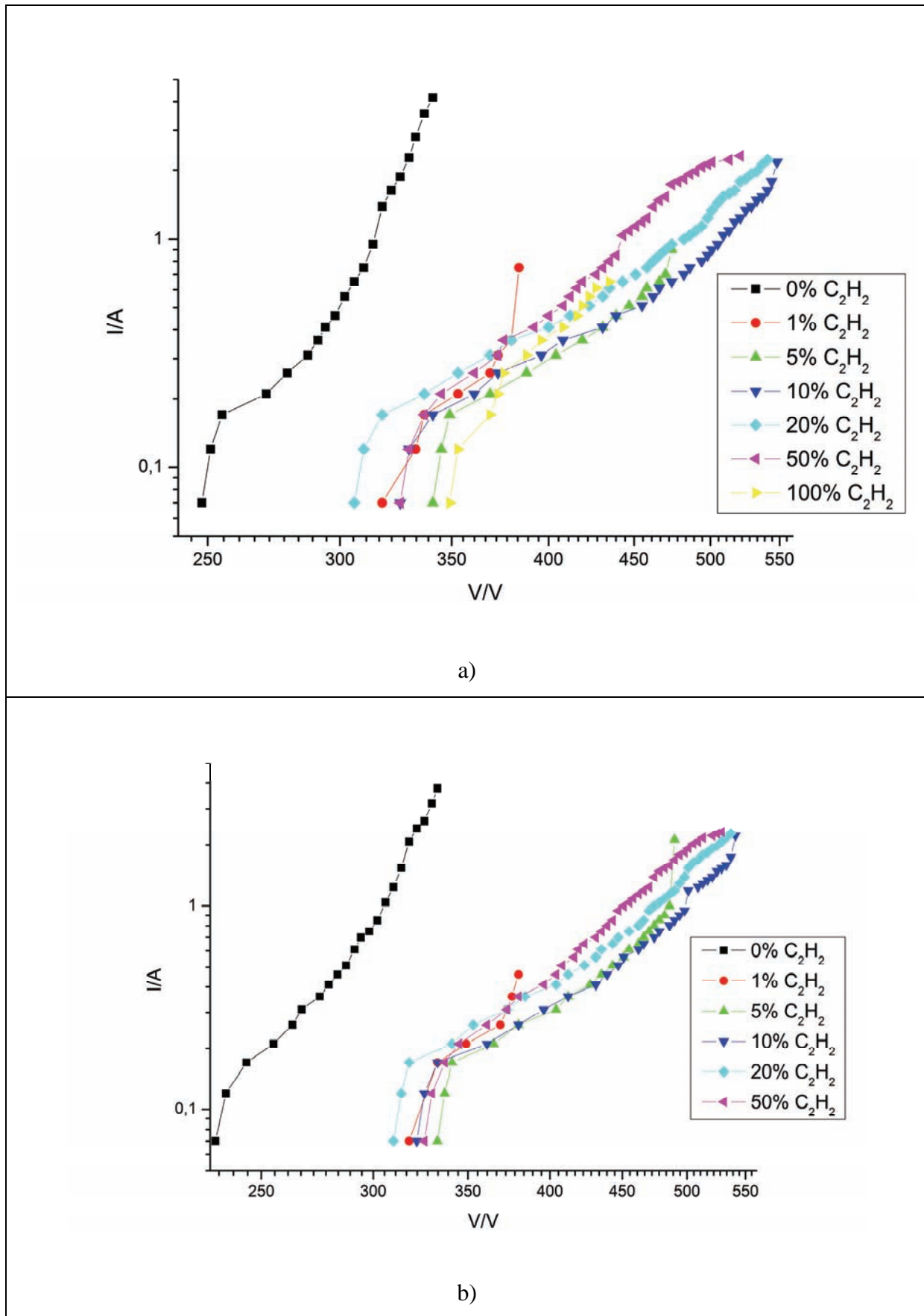


Figura 3.13- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Acetileno com alvo de Ti a 0,5 Pa e 0,9 Pa de pressão total de descarga. a) 0,5 Pa b) 0,9 Pa

3. Estudo da descarga

De referir igualmente que para as curvas $I_p(V)$ nas concentrações de 1% e 5% de Acetileno não se obtiveram mais pontos pois com o aumento da tensão verificou-se uma abrupta subida da corrente eléctrica excedendo a potência eléctrica de segurança definido no programa de controlo (1500 W). Por outro lado a curva característica a 100% de Acetileno tem menos pontos que as outras curvas pois a descarga extinguiu-se por si própria por volta dos 440 V.

Não é possível definir grupos de curvas com comportamentos gerais semelhantes para o caso das curvas obtidas em atmosfera de Acetileno visto apresentam um comportamento irregular com a subida de tensão.

Analisando as tensões iniciais de cada curva característica é possível observar um comportamento não constante com o incremento da concentração de C_2H_2 na atmosfera de descarga, ver Figura 3.14.

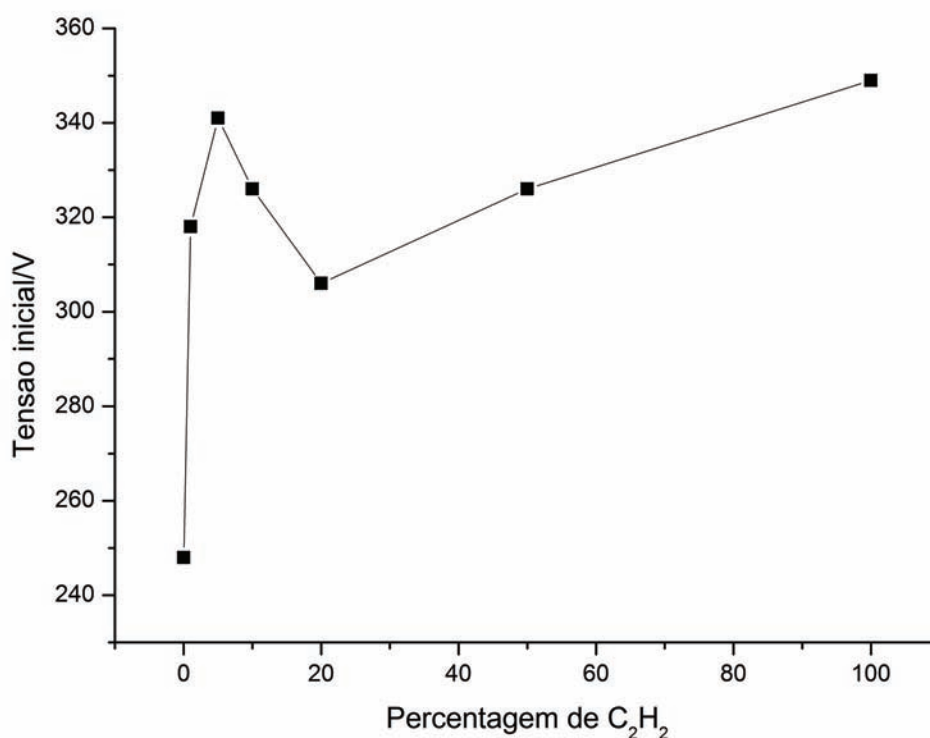


Figura 3.14- Tensão mínima uma descarga estável para diferentes pressões relativas de C_2H_2 na atmosfera de descarga com alvo de Ti e 0,5 Pa de pressão total.

A uma subida inicial muito acentuada com a introdução de 1% de Acetileno, cerca de 70 V ou 28%, verifica-se que a tensão mínima a que se consegue manter a descarga acesa continua a subir até uma concentração de 5% para depois descer para as concentrações de 10% e 20%.

3. Estudo da descarga

De seguida o valor da tensão mínima volta a subir para as concentrações de 50% e 100%, tendo valor mais elevado de todos para este último valor de percentagem de Acetileno na atmosfera de descarga.

- Alvo de Cobre

No caso do alvo de Cobre as curvas características $I_p(V)$ apresentam igualmente um comportamento não regular com o aumento da concentração de Acetileno na atmosfera de descarga, sendo no entanto praticamente independente da pressão total de descarga dentro dos valores estudados. Assim iremos apenas analisar em detalhe as curvas obtidas para uma pressão total de descarga de 0,5 Pa.

Como no caso do alvo de Titânio as curvas características em atmosferas de descarga só apresentam um comportamento dado pela lei de Thornton em pequenos segmentos das mesmas e não de forma global, ver Figura 3.15.

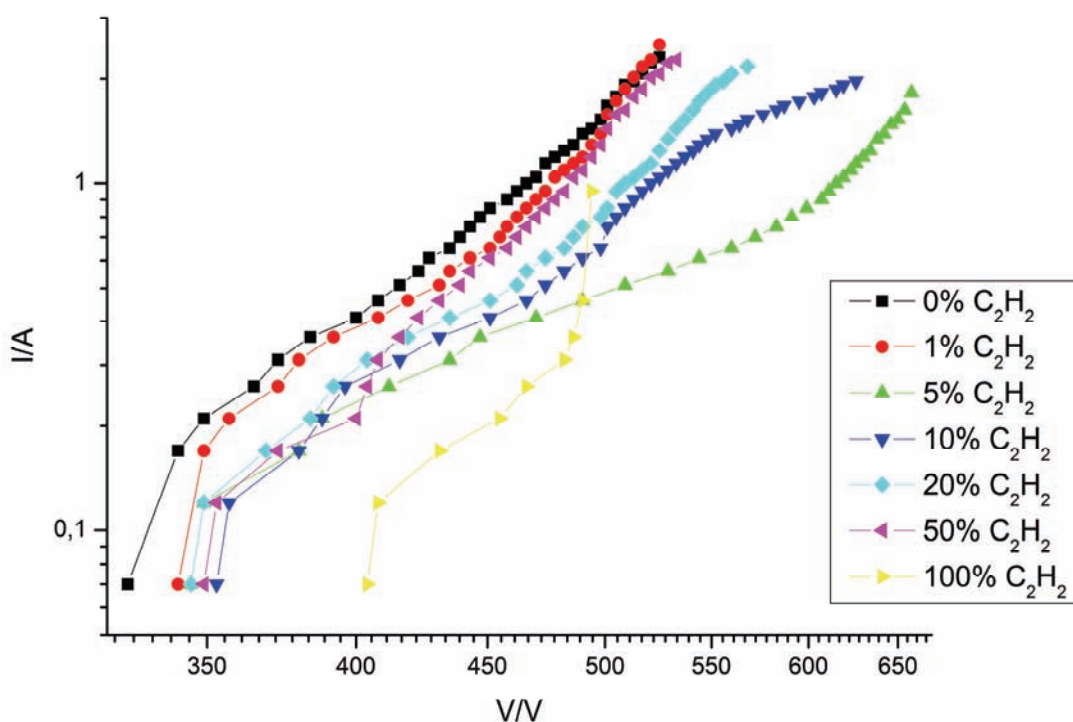


Figura 3.15- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Acetileno com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

A introdução de Acetileno provoca uma redução de corrente eléctrica para a mesma tensão, mas muito menor do que no caso do alvo de Ti, sendo que a curva $I_p(V)$ a 1% de C_2H_2 é quase paralela à curva em atmosfera de Árgon com valores de corrente eléctrica inferiores em

3. Estudo da descarga

cerca de 15%. Tal como no caso do alvo de Titânio todas as curvas características com presença de Acetileno tem correntes inferiores à curva $I_p(V)$ em atmosfera não reactiva mas sem apresentar uma descida monotónica com o aumento da concentração de Acetileno.

De facto enquanto a curva característica a 1% de C_2H_2 é praticamente paralela à $I_p(V)$ em atmosfera não reactiva e apresentando valores de corrente pouco inferiores a curva obtida a 5% de Acetileno apresenta um comportamento distinto e nos valores de tensão mais elevados é a curva característica com valores menores de corrente eléctrica para a mesma tensão. Todos os outros valores de concentração de C_2H_2 , à excepção do valor de 100% de Acetileno, apresentam valores de correntes para a mesma tensão compreendidos entre a curva adquirida em atmosfera não reactiva e a obtida com 5% de C_2H_2 .

As tensões mínimas com descarga estável apresentam um comportamento semelhante ao verificado para o alvo de Titânio, ver Figura 3.16, mas com muito menor variação de valor. Verifica-se uma subida do valor de tensão mínima com a introdução de 1% de Acetileno de 15 V (5 % do valor inicial) contra os 70 V ou 28% no caso do alvo de Ti. Este aumento da tensão mantém-se até uma concentração de 10% de C_2H_2 na atmosfera de descarga, enquanto se verifica apenas até a concentração de 5% para o Ti, seguido de uma ligeira descida para de seguida voltar a subir para as pressões relativas de Acetileno de 50% e 100%.

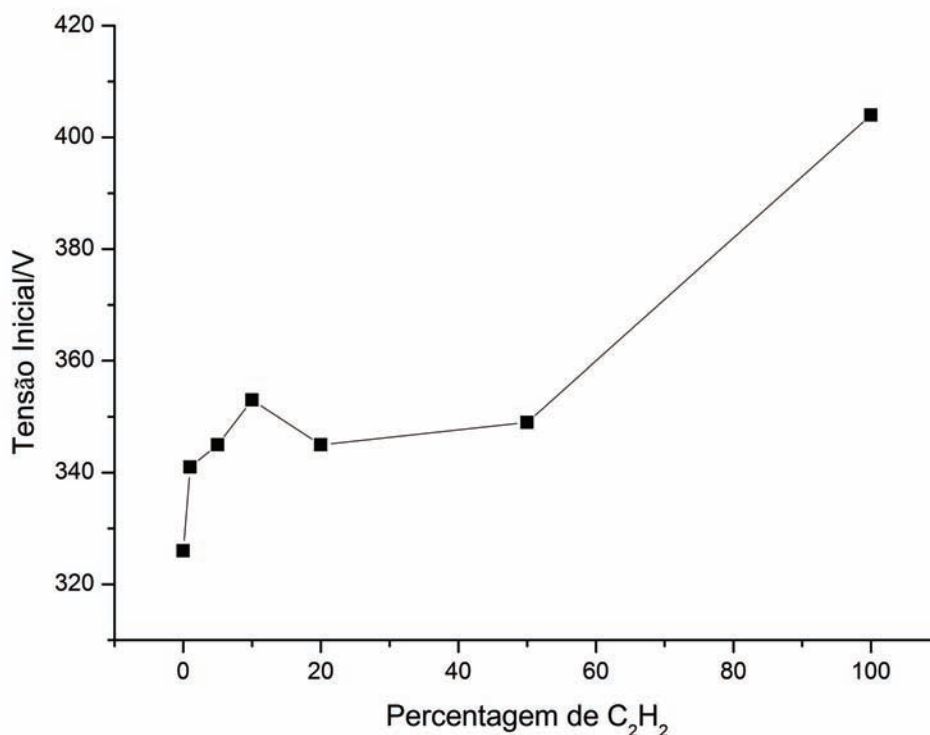


Figura 3.16- Tensão mínima para descarga estável para diferentes pressões relativas de C_2H_2 na atmosfera de descarga com alvo de Cu e 0,5 Pa de pressão total.

3. Estudo da descarga

- Resumo

Comparando o efeito da presença de Acetileno na atmosfera de descarga para os dois materiais de alvo estudados observa-se, ver Figura 3.17, que a presença de C_2H_2 provoca alterações semelhantes para os dois materiais, ao contrário de o verificado para o caso do Azoto. De facto em ambos os casos a presença do gás reactivo provoca descidas na corrente eléctrica para a mesma tensão, embora muito mais significativa para o alvo de Titânio, e a presença de 1% de Acetileno na atmosfera de descarga produz a aproximação das curvas características dos dois materiais enquanto no caso da atmosfera não reactiva a tensão a que se inicia a curva $I_p(V)$ para o alvo de Cobre corresponde ao limite máximo da curva característica para o alvo de Titânio.

Esta aproximação entre as duas curvas características vai diminuindo gradualmente com o aumento da concentração de Acetileno na atmosfera de descarga, embora nunca regressando a valores semelhantes aos verificados para a descarga não reactiva.

Na Figura 3.17 é igualmente observável de forma mais clara a subida súbita da corrente nas curvas características para o alvo de Ti para as concentrações de 1% e 5% de Acetileno. Estes aumentos de corrente levaram a descarga para valores de potência eléctrica acima do valor de segurança.

A explicação provável para este facto prende-se com o súbito aparecimento do metal proveniente do alvo e a aproximação da curva $I_p(V)$ para o que seriam os valores de corrente verificados a estas tensões na descarga não reactiva. Visto que estes pontos de trabalho se encontram muito acima dos valores máximos de potência eléctrica o programa de controlo e aquisição desliga automaticamente a descarga por motivos de segurança e não são registados mais pontos experimentais.

No caso da descarga a 100% de C_2H_2 a descarga auto extingue-se a valores de corrente inferiores a 1 A. Este facto deve-se provavelmente ao envenenamento do alvo, criando-se uma camada isoladora que uma vez carregada anula o campo eléctrico produzido pelo eléctrodo.

3. Estudo da descarga

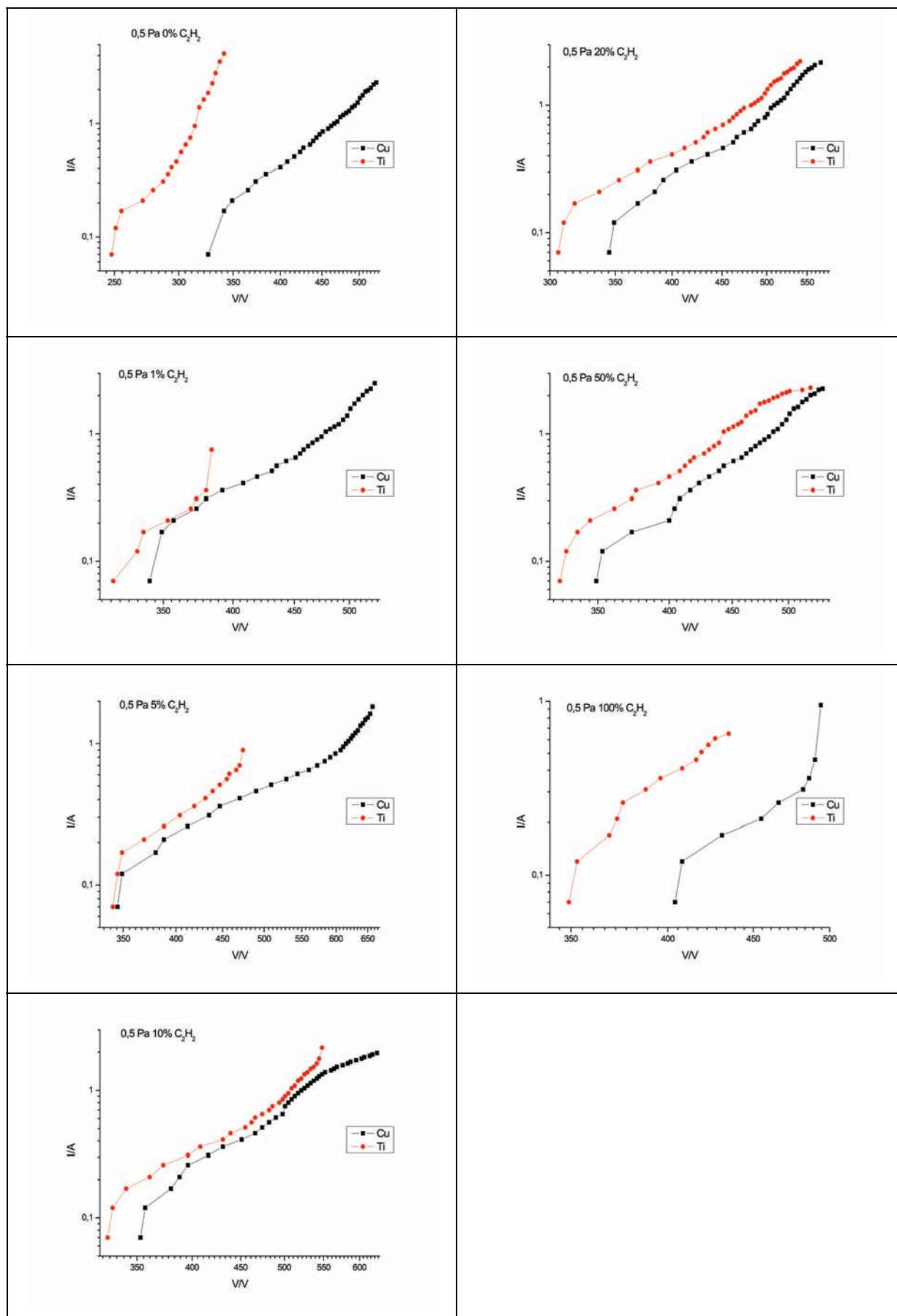


Figura 3.17- Curvas $I_p(V)$ para os alvos de Cu e Ti a diferentes pressões relativas de Acetileno na atmosfera de descarga para uma pressão total de 0,5 Pa.

3. Estudo da descarga

3.1.4 Mistura de Ar, N₂ e C₂H₂

Para o caso das misturas ternárias adoptamos a nomenclatura de (%Ar, %N₂, %C₂H₂), ou seja em que o primeiro valor indicar a percentagem de Árgon, o segundo a percentagem de Azoto e o último a percentagem de Acetileno.

No caso do alvo de Titânio foram estudadas as misturas, ver Figura 3.18, de (70, 20, 10), (20, 70, 10), (70, 10, 20), (10, 70, 20) e (34, 33, 33). Para o alvo de Cobre foram estudadas as misturas (70, 20, 10), (20, 70, 10) e (34, 33, 33).

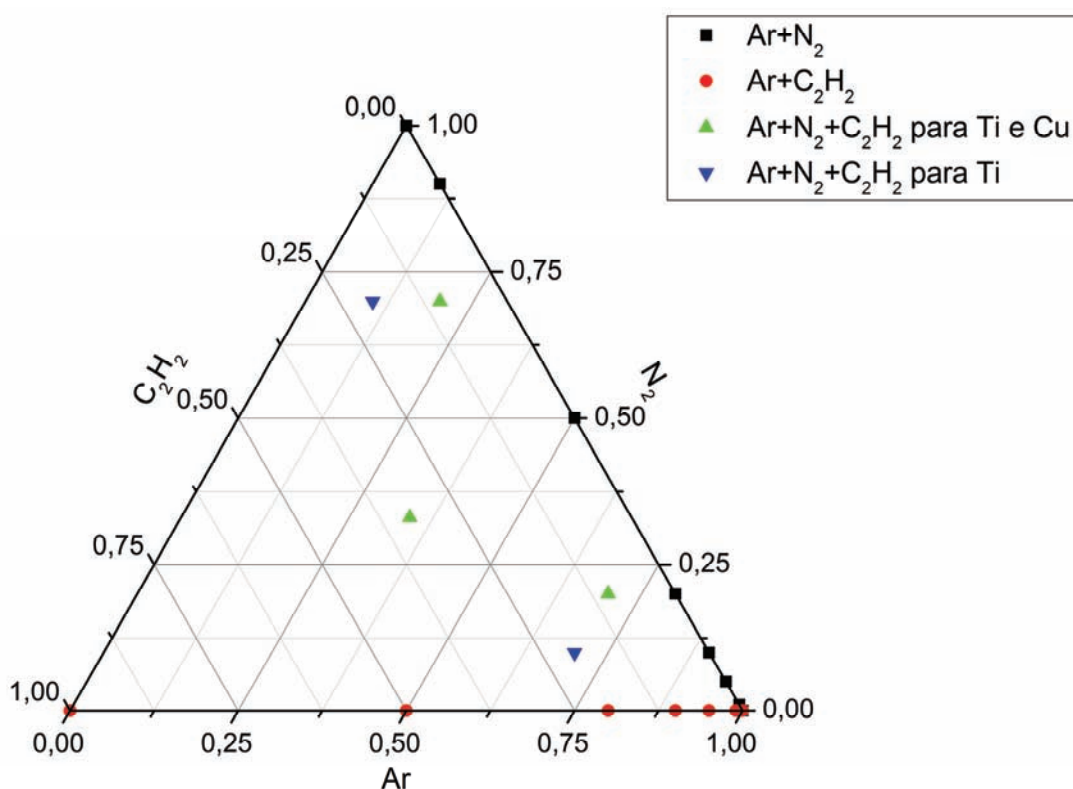


Figura 3.18- Atmosferas de descarga estudadas neste trabalho.

Foi decidido não estudar concentrações superiores de Acetileno devido ao muito grande tempo necessário para efectuar a limpeza dos alvos depois de descargas em atmosferas com concentrações superiores ou iguais a 10% de C₂H₂, tornando de facto e nesta fase dos estudos tais concentrações proibitivas em questões de tempo.

Foi igualmente por este motivo que não foram efectuados estudos para atmosferas com mais 10% de Acetileno nas misturas ternárias para o alvo de Cu. De facto os dois materiais apresentaram comportamentos muito diferentes entre si nos processos de limpeza. Enquanto no caso do alvo de Titânio as descargas iniciais de limpeza apresentavam tensões muito elevadas, da ordem dos 500 V, e um espectro óptico onde apenas se identificavam linhas

3. Estudo da descarga

espectrais do Árgon, tanto os valores de tensão e os espectros ópticos de emissão iam gradualmente convergindo para valores idênticos aos obtidos com o alvo limpo. O processo de limpeza do alvo de Ti chegou a tempos totais de mais de uma hora, correspondendo a tempos totais de processo de cerca de 8 horas, depois de descargas em atmosferas com concentrações superiores ou iguais a 50% de C_2H_2 .

Por outro lado o alvo de Cu apresentou o mesmo comportamento inicial que o do alvo de Ti, ou seja tensões iniciais muito elevadas, superiores a 700 V e espectros ópticos de emissão com apenas as linhas espectrais de Árgon, mas os espectros ópticos convergiam rapidamente para os obtidos em atmosfera de Ar. A tensão de descarga por outro lado mantinha-se em valores muito elevados, isto mesmo depois de o espectro óptico ser semelhante a uma descarga não reactiva com alvo de Cobre, sendo necessários tempos totais de limpeza superiores a uma hora após descargas com concentrações de 20% ou mais de Acetileno e de mais de 2 horas, correspondendo a tempos totais de processo de cerca de 16 horas, para se conseguir obter curvas características e espectros ópticos de emissão idênticos aos de um alvo de Cobre limpos.

Estes factos indiciam que a contaminação (“poisoning”) dos dois alvos tem características distintas. No caso do alvo de Titânio a contaminação do alvo mantém-se à superfície do mesmo com baixa penetração do interior do alvo e criando um filme muito resistente e isolador à superfície do mesmo. No caso do alvo de Cobre a contaminação cria igualmente um filme superficial isolador à superfície do alvo mas com muito menor resistência a ser arrancado por pulverização, e assim rapidamente é observado um espectro óptico de emissão típico do Cu, mas penetra igualmente em profundidade no interior do material do alvo. Esta contaminação do interior do alvo poderá acontecer em duas fases distintas, inicialmente durante a descarga reactiva e por fim durante as descargas de limpeza em que os átomos e moléculas provenientes da contaminação inicial do alvo sejam empurradas para dentro do alvo pelos iões de Árgon incidentes.

- Alvo de Titânio

Tal como o verificado nas situações de misturas binárias de $Ar+N_2$ e $Ar+C_2H_2$ não se observam diferenças significativas nas curvas características para as duas pressões totais e assim será suficiente analisar em detalhe as $I_p(V)$ para a pressão total de 0,5 Pa, tal como foi feito anteriormente.

3. Estudo da descarga

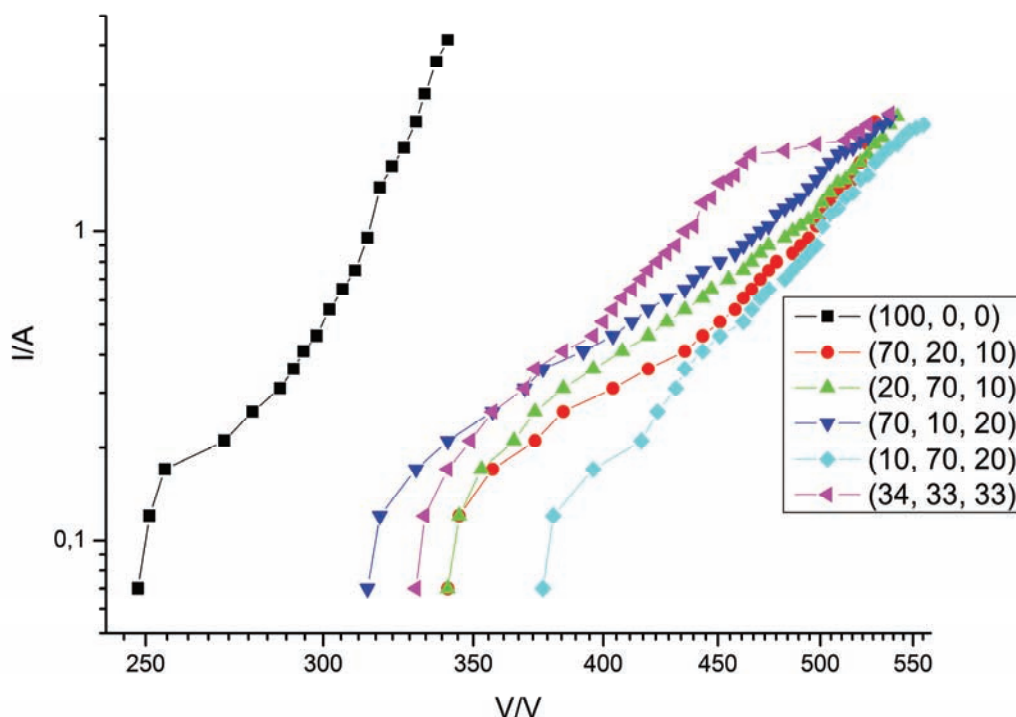


Figura 3.19- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Árgon, Azoto e Acetileno com alvo de Ti a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

Observando as curvas características, ver Figura 3.19, para as misturas ternárias verifica-se que o Acetileno domina os processos de descarga. De facto todas as $I_p(V)$ estudadas se encontram nos domínios de tensões e correntes registados para as atmosferas de Árgon e C_2H_2 , sendo necessário valores de tensão muito superiores aos verificados quer para a descarga não reactiva quer para as descargas em Árgon e Azoto, facto mais significativo visto que o Acetileno é sempre o gás com menor concentração na atmosfera de descarga.

Os tempos dos processos de limpeza após a aquisição de cada curva $I_p(V)$ indicaram igualmente contaminações do alvo semelhantes às verificadas em atmosferas de descarga binárias de Árgon e Acetileno, verificando-se uma relativa diminuição quando a concentração de Azoto era máxima (70%).

3. Estudo da descarga

- Alvo de Cobre

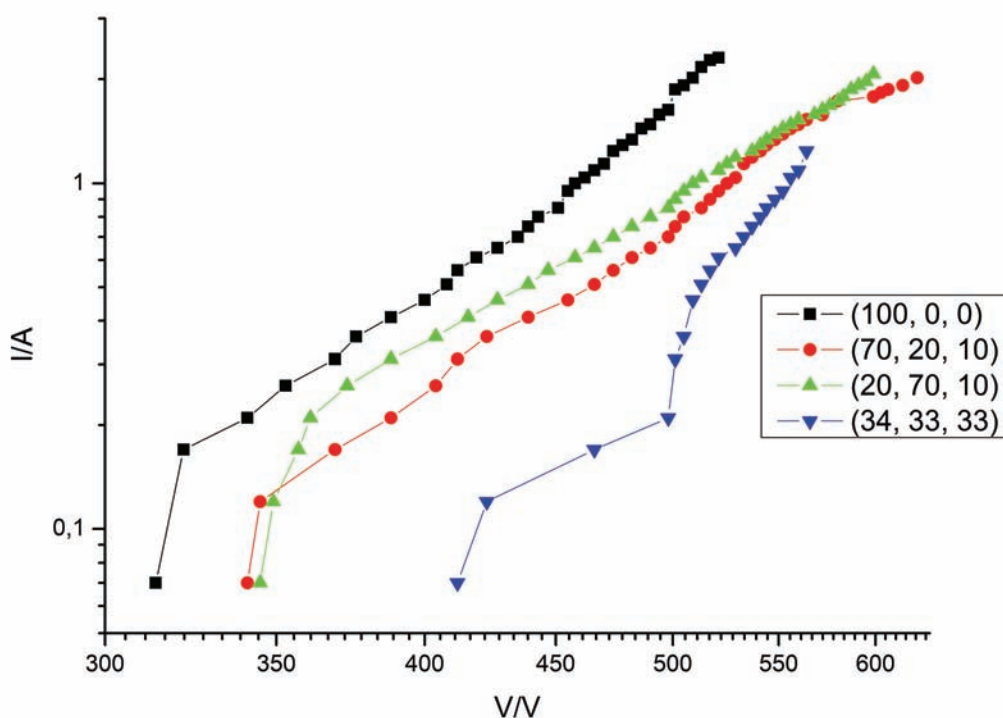


Figura 3.20- $I_p(V)$ para diferentes pressões relativas de Árgon, Azoto e Acetileno com alvo de Cu a 0,5 Pa de pressão total de descarga.

Para o caso do alvo de Cobre, ver Figura 3.20, verifica-se igualmente um domínio do Acetileno, mesmo sendo o gás com menor concentração na atmosfera de descarga, no comportamento das curvas características $I_p(V)$. De facto enquanto se tinha observado em praticamente todo o domínio das tensões correntes eléctricas maiores para concentrações superiores de N_2 na mistura binária de Árgon e Azoto para o alvo de Cu, no caso das misturas ternárias verifica-se o oposto mesmo quando o gás com maior concentração é o Azoto.

Ao contrário do verificado para o alvo de Ti a curva característica para a mistura (34, 33, 33) encontra-se em domínios de tensão superiores às outras curvas $I_p(V)$ estudadas, tendo-se verificado muita instabilidade durante o processo de aquisição da mesma com flutuações da luminosidade da mesma para valores de tensão superiores a 500 V e com a descarga a auto extinguir-se antes de atingir os limites máximos de potencia impostos pelo programa de controlo.

3. Estudo da descarga

- Resumo

Os estudos de descargas reactivas em alvos de Titânio e Cobre com misturas ternárias efectuados indicam que a presença de Acetileno, sendo que este não é o gás em maior concentração na atmosfera de descarga, domina as características macroscópicas da descarga com todas as curvas características $I_p(V)$ em domínios de tensão e corrente semelhantes aos verificados para as atmosferas binárias de Árgon e Acetileno.

Os valores de tensão assim como os tempos necessários para a limpeza dos dois materiais de alvo parecem igualmente indicar que os processos à superfície dos alvos são igualmente dominados pela presença de C_2H_2 na atmosfera de descarga. Na situação em que o outro gás reactivo se encontra com a maior concentração na atmosfera de descarga verifica-se uma redução significativa nos tempos de limpeza verificando-se um rápido retorno para valores de tensão e para espectros ópticos de emissão idênticos aos dos alvos em condições de limpos, mas sempre com tempos de limpeza muito superiores aos verificados para os estudos efectuados com as misturas binárias de Árgon e Azoto.

3.1.5 Parâmetros n e k de Thornton

Para encontrar os parâmetros de Thornton, ver Capítulo 1, em cada $I_p(V)$ foi utilizado um processo semi-automático em que se fizeram os ajustes lineares de $\text{Log}_e(I)$ em função de $\text{Log}_e(V)$ para todas as combinações possíveis de pontos consecutivos com um número mínimo de 5 pontos. De seguida foram seleccionados os ajustes com maior coeficiente de correlação, R^2 , sem intersecção entre os conjuntos de pontos escolhidos para lá de pontos fronteira. Rejeitaram-se igualmente todos os ajustes com um valor de R^2 inferior a 0,98.

De seguida todos os ajustes lineares assim obtidos foram analisados por curva característica e em alguns casos foram alterados os pontos que constituíam cada conjunto inicial ou mesmo juntados vários segmentos obtidos no processo automático. Em algumas curvas $I_p(V)$ obtiveram-se mais do que um segmento que segue a lei de Thornton, ver Figura 3.21, enquanto noutros não foi possível verificar nenhum conjunto de pontos experimentais que seguisse a referida lei.

3.Estudo da descarga

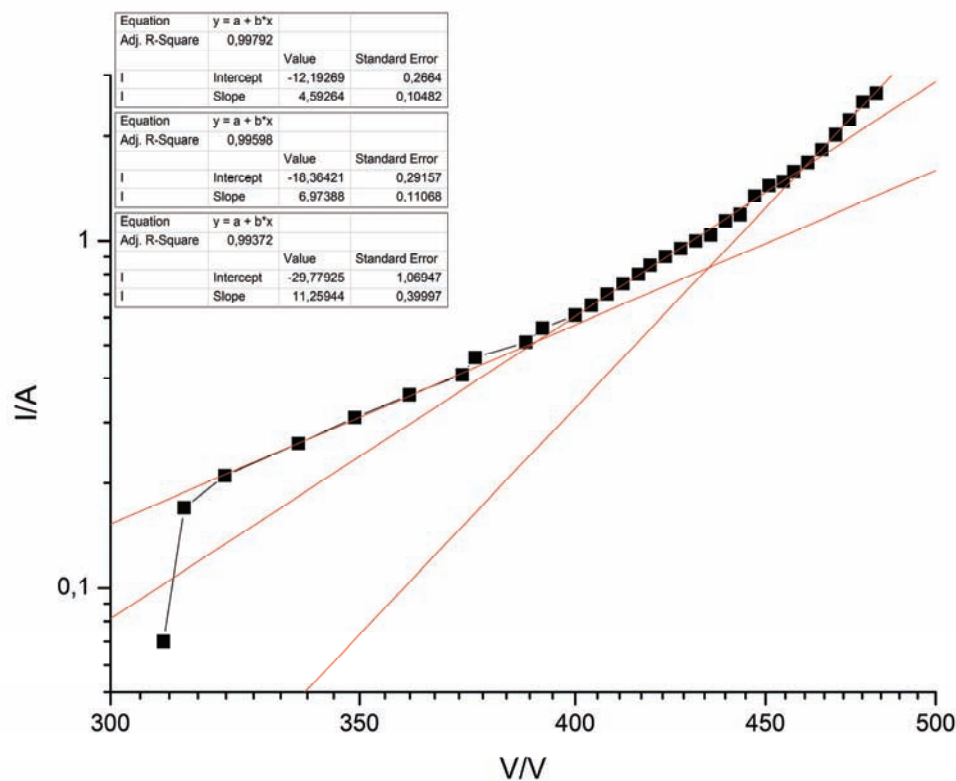


Figura 3.21- Ajustes segundo lei de Thornton para a curva $I_P(V)$ com alvo de Cu e 5% de N_2 na atmosfera de descarga a 0,5 Pa.

Analisando os parâmetros de Thornton assim obtidos verificou-se a interdependência de forma linear entre n e $\text{Log}_e(k)$ já verificadas em [2, 49], ver Figura 3.22.

3. Estudo da descarga

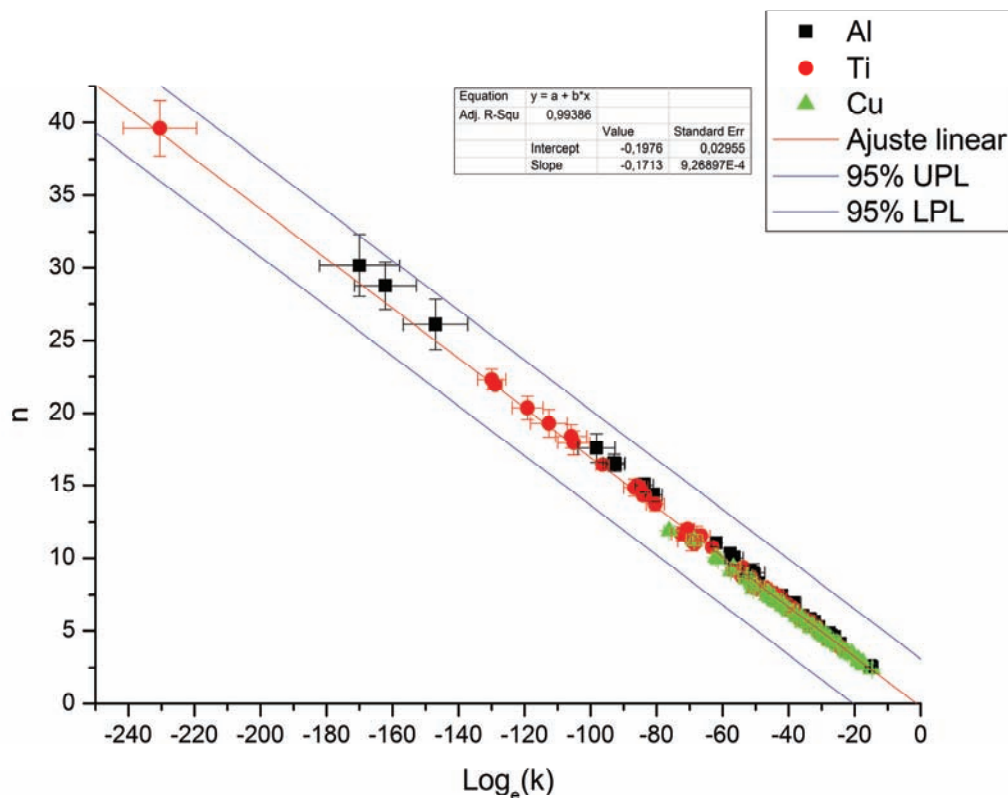


Figura 3.22- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$.

Deve-se referir que esta correlação entre ambos os parâmetros de Thornton se verifica considerando todos os segmentos das curvas $I_p(V)$ onde foi possível definir um comportamento segundo a relação de Thornton, ou seja a relação entre os dois parâmetros parece estender-se a todo o domínio de tensões estudadas.

Do ajuste representado na Figura 3.22 pode-se retirar a equação de relação entre os parâmetros de Thornton:

$$n = -0,171 \text{Log}_e(k) - 0,1976 \quad (3.1)$$

Para analisar se existe dependência entre os parâmetros da recta do ajuste entre n e $\text{Log}_e(k)$ e a pressão total de descarga, o material do alvo e as pressões parciais dos vários gases usados foram calculados os mesmos parâmetros mas para os subconjuntos experimentais de n e $\text{Log}_e(k)$ a pressões totais, materiais do alvo ou pressões parciais fixas. Os resultados assim obtidos foram analisados por métodos gráficos[50].

Na Figura 3.22 pode-se ver os pontos experimentais separados por material do alvo. Destes dados experimentais pode-se concluir que o alvo de Cobre tem a menor variação de valores de

3. Estudo da descarga

n e $\text{Log}_e(k)$. Parece igualmente poder concluir-se a existência de uma muito fraca correlação entre o material do alvo e o posicionamento dos pontos experimentais em relação à recta de ajuste, com os pontos obtidos com o Cobre principalmente abaixo da recta, os do Titânio em norma alinhados com a mesma e por fim com os pontos obtidos com o Alumínio ligeiramente acima.

Esta correlação a existir aparenta ser independente quer da massa atómica quer do número atómico dos elementos do alvo.

Na Figura 3.23 pode-se observar os valores de R^2 , ordenada na origem, b , declive, m , e desvio padrão dos resíduos, σ , dos ajustes obtidos para cada material do alvo.

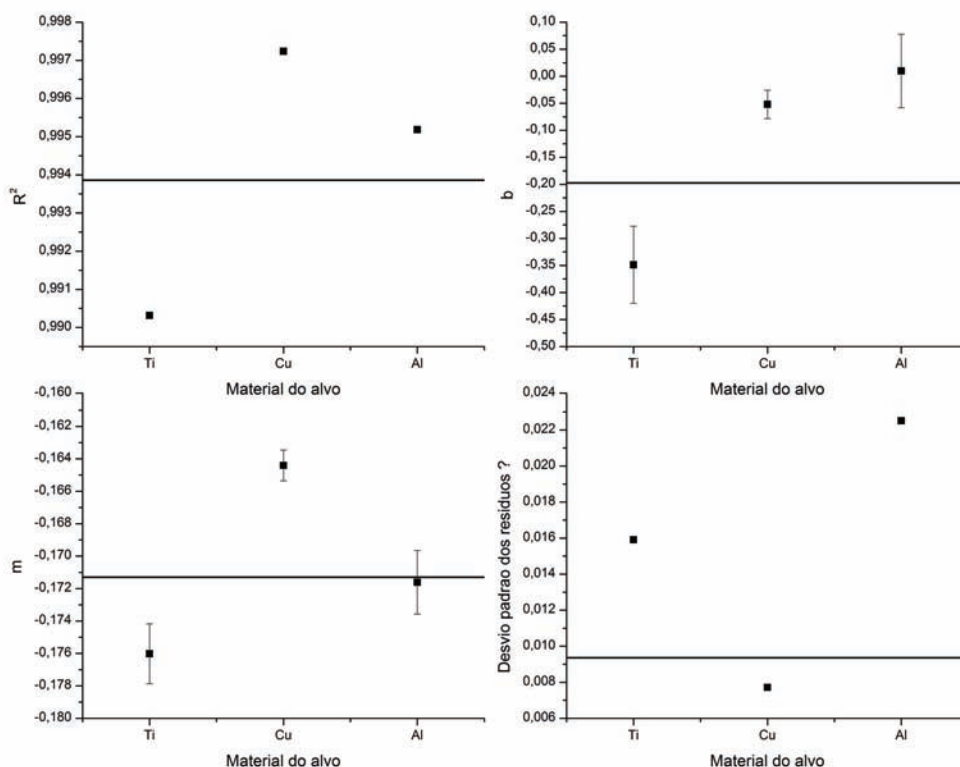


Figura 3.23- Comparação entre os parâmetros dos ajustes obtidos para cada material de alvo e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).

Os factores de correlação encontram-se todos compreendidos entre os valores de 0,990 e 0,998 indicando não existir uma especial dispersão com o material do alvo. O declive dos três ajustes está igualmente compreendido num intervalo pequeno de valores, com uma variação de cerca de 7% em relação ao declive obtido para todos os pontos, podendo-se dizer também não depender do material do alvo.

3. Estudo da descarga

Por outro lado o valor de ordenada na origem é o que apresenta maior variação com o material do alvo, passando de negativo com o alvo de Ti para positivo com o alvo de Al. Aqui a variação é de cerca de 181% em relação ao valor obtido para todos os pontos experimentais.

Da análise da Figura 3.22 e Figura 3.23 pode-se concluir existir uma fraca dependência dos valores de n e $\text{Log}_e(k)$ com o material do alvo.

Na Figura 3.24 pode-se observar os mesmos pontos experimentais da Figura 3.22 mas agora distinguidos pela pressão total de descarga.

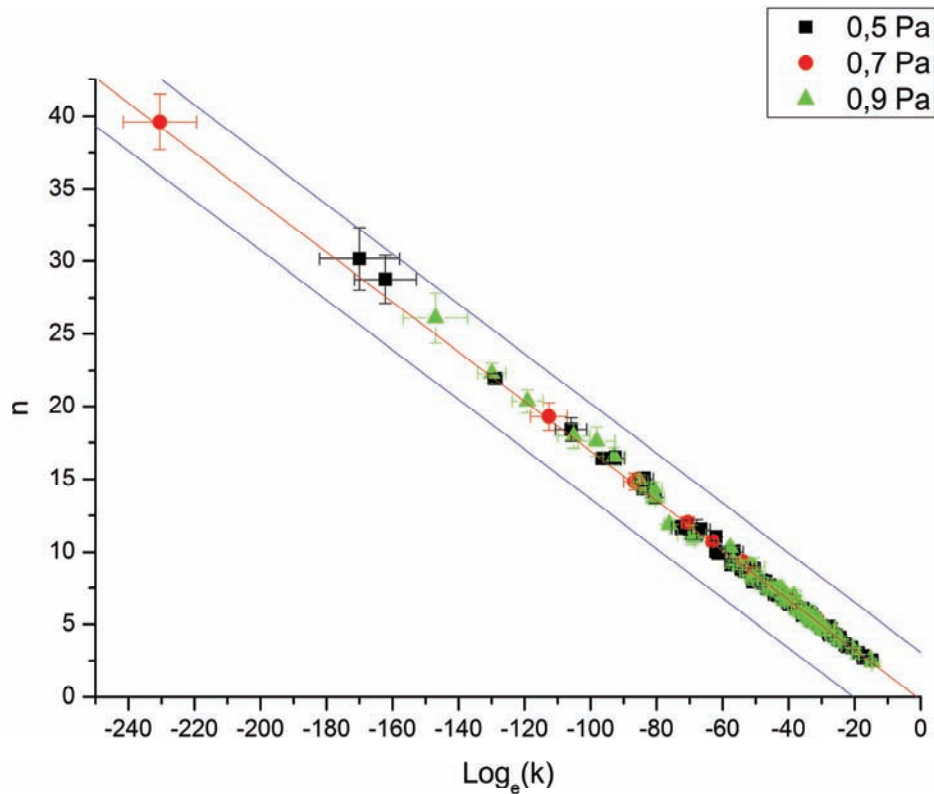


Figura 3.24- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes pressões totais de descarga

Da figura anterior assim como da análise dos parâmetros de ajuste para cada pressão total de descarga, ver Figura 3.25, pode-se concluir que não se observa dependência dos parâmetros de ajuste com a pressão de descarga na gama estudada.

3. Estudo da descarga

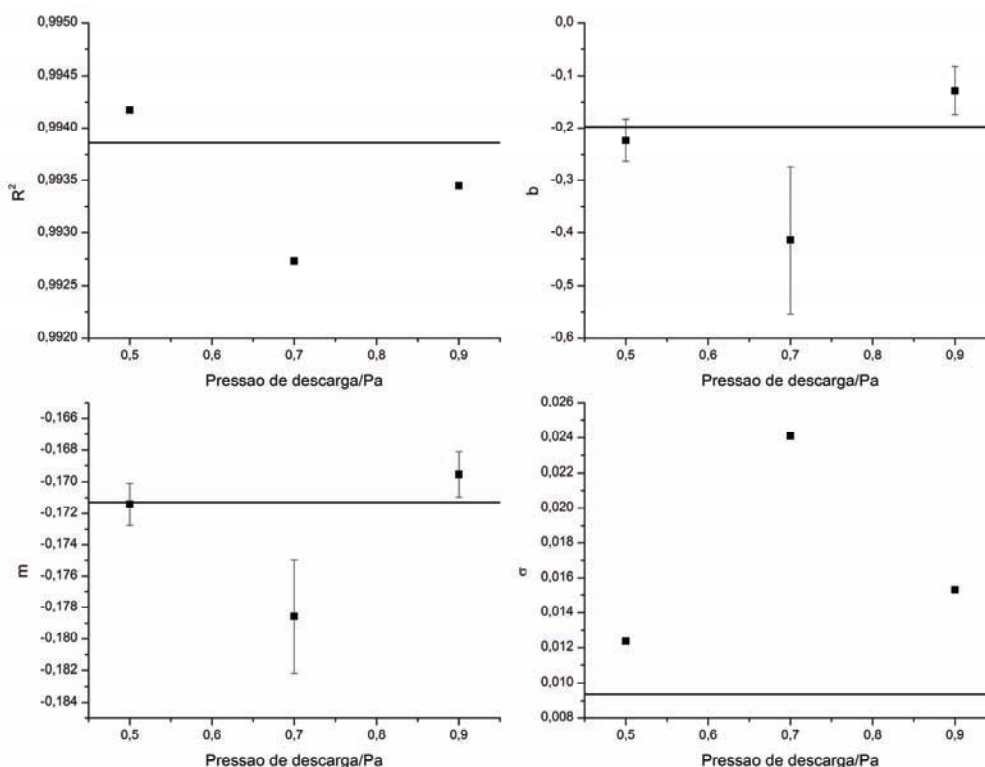


Figura 3.25- Comparação entre os ajustes obtidos para as pressões totais de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).

Devidos ao grande número de atmosferas de descarga diferentes estudadas e para aumentar a legibilidade dos gráficos apresentados considerou-se melhor separar o estudo com a composição da atmosfera de descarga em três subconjuntos, para atmosferas de Ar e N₂, para atmosferas de Ar e C₂H₂ e finalmente para as misturas ternárias.

Uma análise de um gráfico equivalente ao da Figura 3.22 e Figura 3.24, ver Figura A. 2, para as diferentes percentagens de Azoto na atmosfera de descarga aparenta não revelar uma dependência entre a composição da atmosfera para este caso e a posição dos pontos experimentais. Ou seja os pontos aparentam estar de uma forma geral igualmente distribuídos ao longo da recta de ajuste e igualmente em relação aos desvios verticais dos mesmos em relação à recta independentemente da percentagem de N₂ na atmosfera de descarga.

Por outro lado ao analisar os parâmetros de ajuste para cada percentagem de Azoto parece observar-se de forma muito clara uma dependência dos mesmos com essa presença de Azoto, ver Figura 3.26.

3. Estudo da descarga

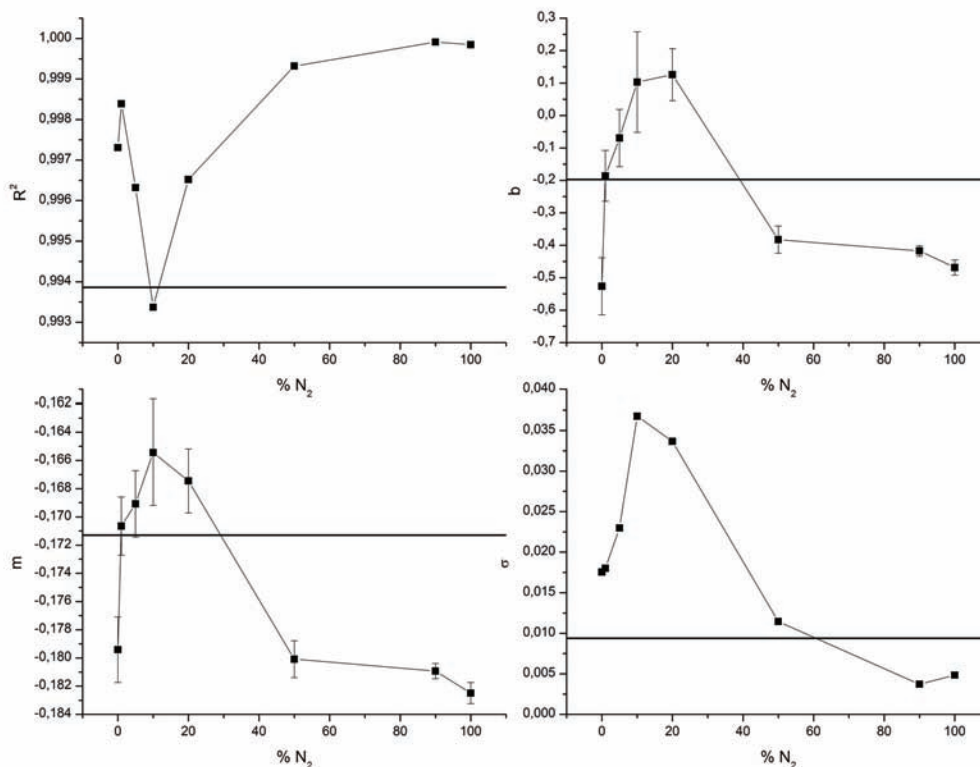


Figura 3.26- Comparação entre os ajustes obtidos para as percentagens de Azoto na atmosfera de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).

De facto quer o declive, m , quer a ordenada na origem, b , sobem inicialmente com a introdução de N₂ na atmosfera de descarga atingindo o máximo para 10% de N₂ no caso do declive e a 20% no caso da ordenada na origem. De seguida ambos os parâmetros de ajuste voltam a descer até à atmosfera de apenas Azoto, sendo que o declive tem o mínimo para esta última percentagem de Azoto na atmosfera de descarga. É igualmente observável uma dependência do factor de correlação, R^2 , e do desvio padrão dos resíduos, σ .

Efectuando uma análise semelhante para os ajustes obtidos apenas com as atmosferas de Árgon e Acetileno observa-se um comportamento semelhante ao observado para as misturas de Árgon e Azoto. Ou seja não se verifica uma dependência visível no posicionamento dos pontos experimentais dos parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$, ver Figura A. 3, em relação à recta de ajuste para todos os pontos relacionável com a percentagem de Acetileno na atmosfera de descarga.

É no entanto de referir que o intervalo de valores de n e de $\text{Log}_e(k)$ para as descargas na presença de Acetileno é menor e corresponde a valores de n e de $\text{Log}_e(k)$ em valor absoluto menores aos verificados para as descargas com Árgon e Azoto. De facto enquanto nas

3. Estudo da descarga

descargas na presença de Azoto o parâmetro de Thornton n varia entre 3 e 40, nas descargas com Acetileno o parâmetro n varia apenas entre 2 e 19, ou seja cerca de metade do valor máximo registado com Azoto. Sendo que a observação é igualmente válida para os valores de $\text{Log}_e(k)$.

Ao analisar os parâmetros de ajuste em relação à percentagem de Acetileno na atmosfera de descarga, ver Figura 3.27, é observável uma dependência dos parâmetros de ajuste, m e b , com a composição da atmosfera de descarga, tal como se tinha verificado para as descargas na presença de Acetileno.

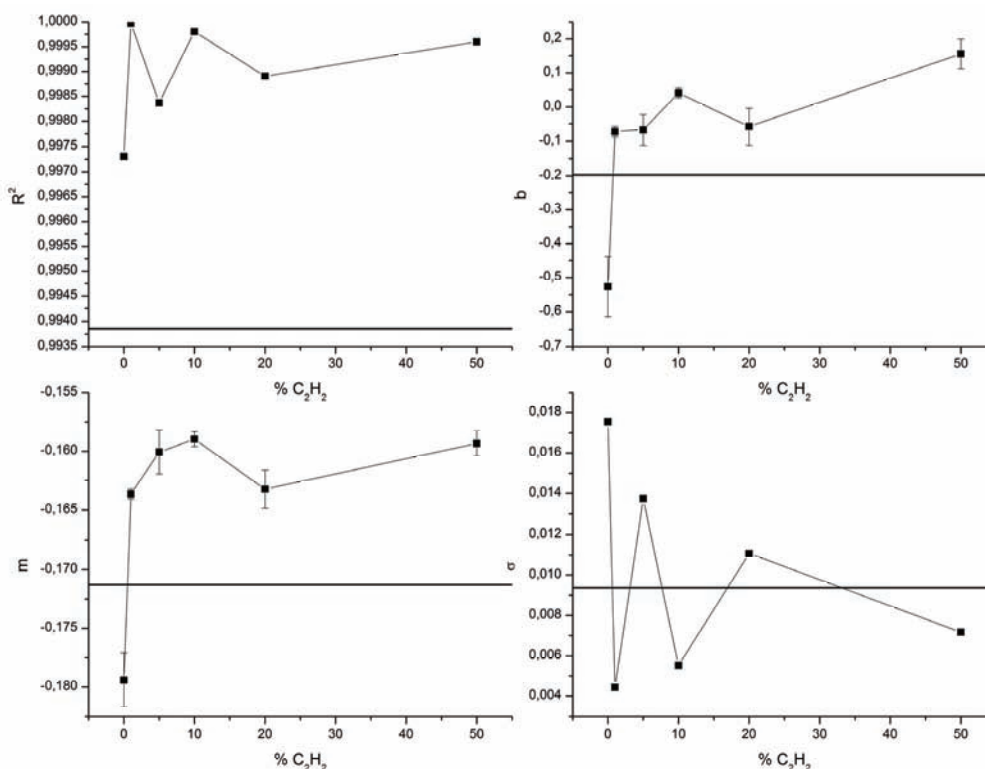


Figura 3.27- Comparação entre os ajustes obtidos para as percentagens de Acetileno na atmosfera de descarga e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).

Ambos os parâmetros m e b apresentam uma subida de valores com o incremento da percentagem de Acetileno na atmosfera de descarga. Esta subida tem um máximo, que é local no caso do parâmetro b , na atmosfera de 10% de Acetileno para depois apresentar uma diminuição para a atmosfera de 20 % de Acetileno. Por fim regista-se uma nova subida dos valores dos parâmetros de ajuste para a percentagem de 50% de Acetileno.

Observam-se duas diferenças entre o comportamento verificado dos parâmetros de ajuste para as atmosferas de Árgon e Azoto e as de Árgon e Acetileno. A primeira é que se verifica um

3. Estudo da descarga

incremento quer de m e de b ao se passar de 20% para 50% de Acetileno enquanto se verifica uma descida dos valores de parâmetros para as misturas de Árgon e Azoto a partir de 20% de N_2 na atmosfera de descarga. Visto que não se têm os valores de ajuste para 90% e 100% de Acetileno não se pode afirmar que os dados, caso existissem, não produzissem uma nova descida dos valores dos parâmetros m e b , mas o simples facto de se verificar uma nova subida dos seus valores já é uma diferença ao observado para as atmosferas de descarga com Azoto.

O segundo aspecto a referir, e que advém em parte da primeira observação, é que os valores de m e b são sempre superiores aos obtidos para o ajuste com todos os pontos para todas as atmosferas de descarga onde se verifica a presença de Acetileno.

Os dados obtidos para as misturas ternárias estão em linha com os observados nas descargas com Árgon mais Azoto e Árgon mais Acetileno, ou seja não se verifica um posicionamento ao longo da recta de ajuste que seja relacionável com a composição da atmosfera de descarga, ver Figura A. 4, mas por outro lado é observável uma correlação entre os parâmetros de ajuste para cada subconjunto a composição de atmosfera fixa, ver Figura 3.28.

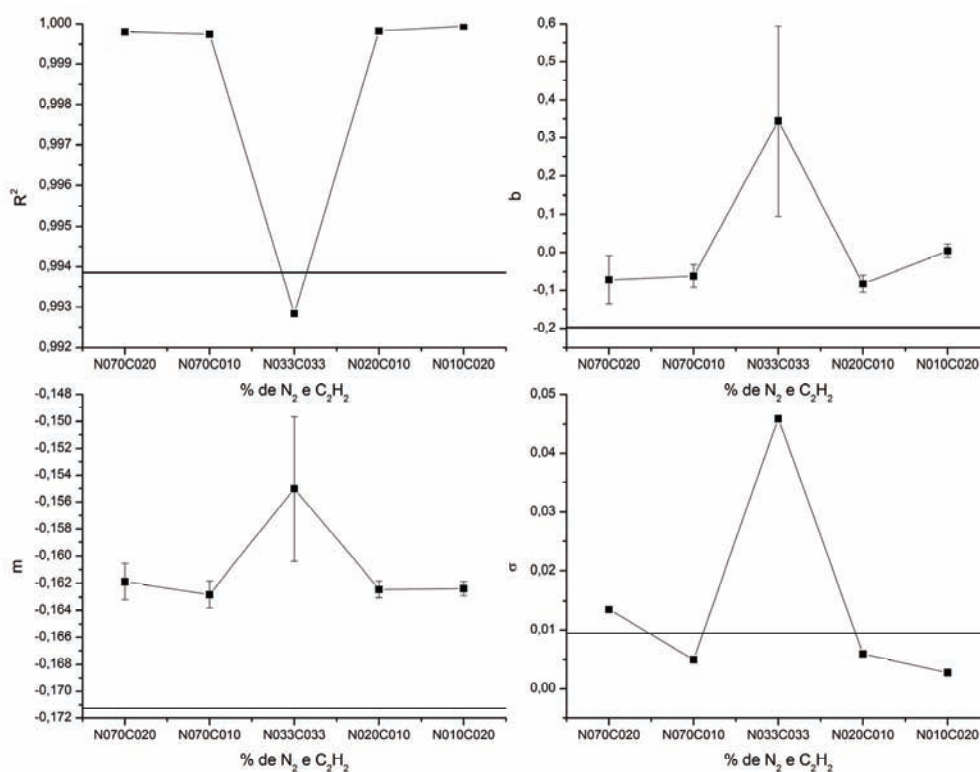


Figura 3.28- Comparação entre os ajustes obtidos para as várias misturas ternárias estudadas e para o conjunto total de pontos (linhas horizontais).

3. Estudo da descarga

No entanto para as misturas ternárias a maior parte dos valores de m e b encontram-se dentro de um intervalo muito pequeno, sendo que só para a mistura de 34% Ar, 33% N_2 e 33% C_2H_2 há um desvio muito substancial em relação aos outros pontos.

Observa-se igualmente que os valores de m e b se encontram todos acima dos valores obtidos para o conjunto total de pontos experimentais, tal como se tinha verificado para as atmosferas de Árgon e Acetileno e contrariamente ao verificado para as atmosferas de Árgon e Azoto. Este facto poderá indicar uma maior influência do Acetileno sobre os processos da descarga do que os provocados pela presença do Azoto. De facto verificou-se durante a execução deste estudo que os procedimentos de limpeza dos alvos se assemelhavam, quer em tempo necessário quer nos valores de tensão e correntes medidos, aos observados para as descargas com atmosferas de Árgon e Acetileno, excepto quando a percentagem de Azoto utilizada é de 70%.

3.2 Espectroscopia óptica de emissão

Os espectros ópticos de emissão foram adquiridos simultaneamente com a aquisição dos pontos das curvas características $I_p(V)$, como descrito anteriormente no capítulo 2.8. O volume de plasma observado corresponde à região central da descarga, com um diâmetro de 2 cm. Esta região de mais fraca intensidade luminosa deve ser equivalente à coluna positiva nas suas características, com um campo eléctrico fraco e mais perto do equilíbrio termodinâmico local parcial.

Os dados de cada espectro óptico são automaticamente guardados no fim de cada aquisição espectroscópica. Antes destes dados serem analisados a intensidade registada é dividida pelo tempo de integração de forma a ser possível comparar observações obtidas a diferentes tempos de integração. É igualmente removida a linha de fundo, usando-se o valor médio das intensidades entre os 176 nm e os 200 nm visto que esta região do espectro apresenta-se sempre sem sinal e serve como referencial para o nível de ruído.

A identificação das linhas espectrais é efectuada com auxílio do programa Spectrum Analyser 1.7[51, 52], registando-se o comprimento de onda e a intensidade de cada linha espectral identificada.

Os dados de espectroscopia óptica para as descargas não reactivas e para os três materiais de alvo foram estudados com maior detalhe, assim como os espectros para o sistema Ti-Ar- N_2

3. Estudo da descarga

nas pressões relativas de 1%, 5%, 10% e 20%. Alguns destes resultados serão apresentados e discutidos nesta secção.

Com o objectivo de comparar o comportamento das curvas características $I_p(V)$ com as curvas das intensidade luminosas dos vários elementos em cada tipo de descarga foram escolhidas as linhas espectrais mais intensas de cada material de alvo catódico e duas linhas do Ar I, uma que transita para um estado metaestável, no comprimento de onda de 811,6 nm, e outra linha no comprimento de onda de 750,4 nm. Pode-se observar na Figura 3.29 este conjunto de dados para o alvo de Titânio e uma descarga a 0,5 Pa com 0% de N_2 .

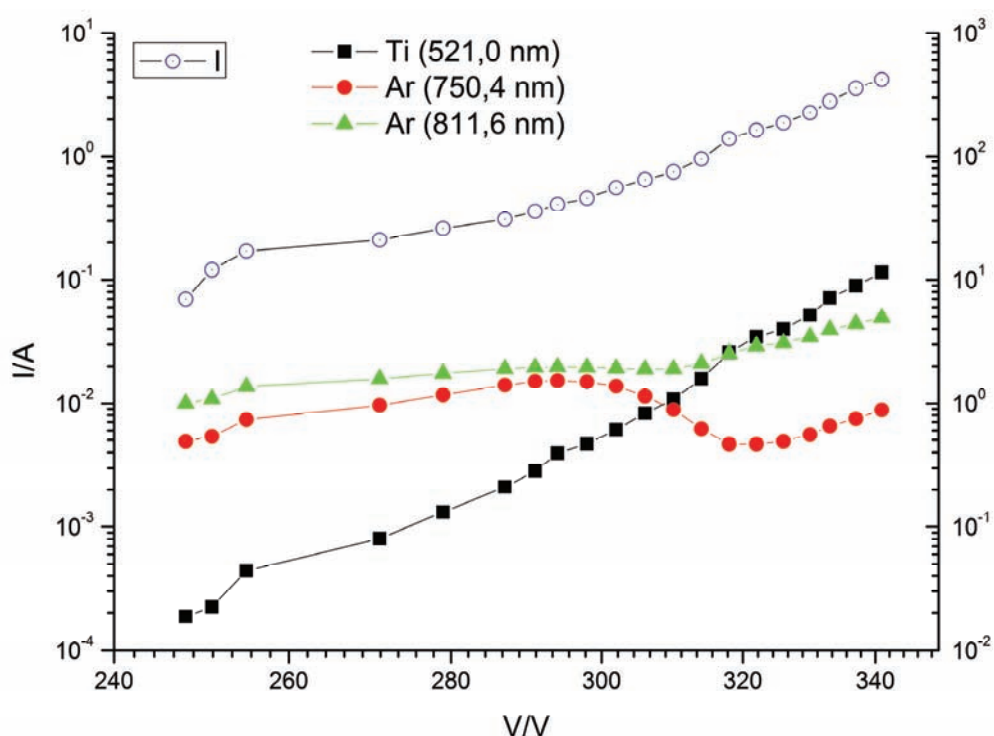


Figura 3.29- Gráfico da curva característica $I_p(V)$ e de intensidade luminosa para linhas duas linhas de Ar I e uma linha de Ti I para uma pressão total de descarga de 0,5 Pa e 0% de Azoto.

Observa-se que a curva da intensidade luminosa do Ti I acompanha o comportamento da curva característica de corrente-tensão, enquanto as curvas da luminosidade do Ar I apresentam um crescimento inicial para de seguida, por volta dos 287 V, descenderem de valor. No caso da curva para a linha 750,4 nm esta descida é acentuada sendo possível observar um mínimo pronunciado cerca dos 320 V. No caso da linha a que corresponde um decaimento para um estado metaestável esta descida encontra-se muito atenuada e o valor da

3. Estudo da descarga

luminosidade volta a crescer para uma tensão inferior à que se verifica para linha de 811,6 nm.

O mesmo comportamento geral é observável para os alvos de Cu e de Al, ver Figura 3.30, indicando uma relação próxima entre a corrente eléctrica e intensidade luminosa devida ao metal no seio da descarga.

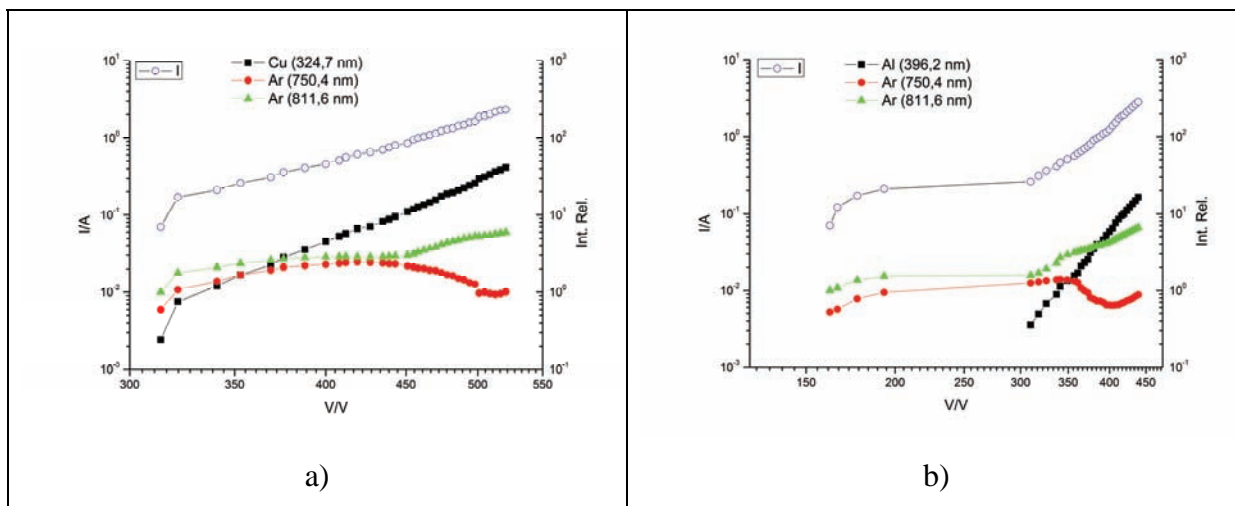


Figura 3.30- Gráficos de curvas $I_p(V)$ e intensidades luminosas para duas linhas espectrais de Ar I e uma do metal do alvo. Pressão total de descarga de 0,5 Pa e 0% de Azoto. a) Alvo de Cu. b) Alvo de Al.

Para o caso dos sistemas metal-Ar- N_2 foi escolhido pico correspondente ao N_2 de comprimento de onda de 336,8 nm. Na Figura 3.31 pode-se observar as curvas características e as intensidades luminosas para o alvo de titânio e para algumas das pressões parciais estudadas.

3. Estudo da descarga

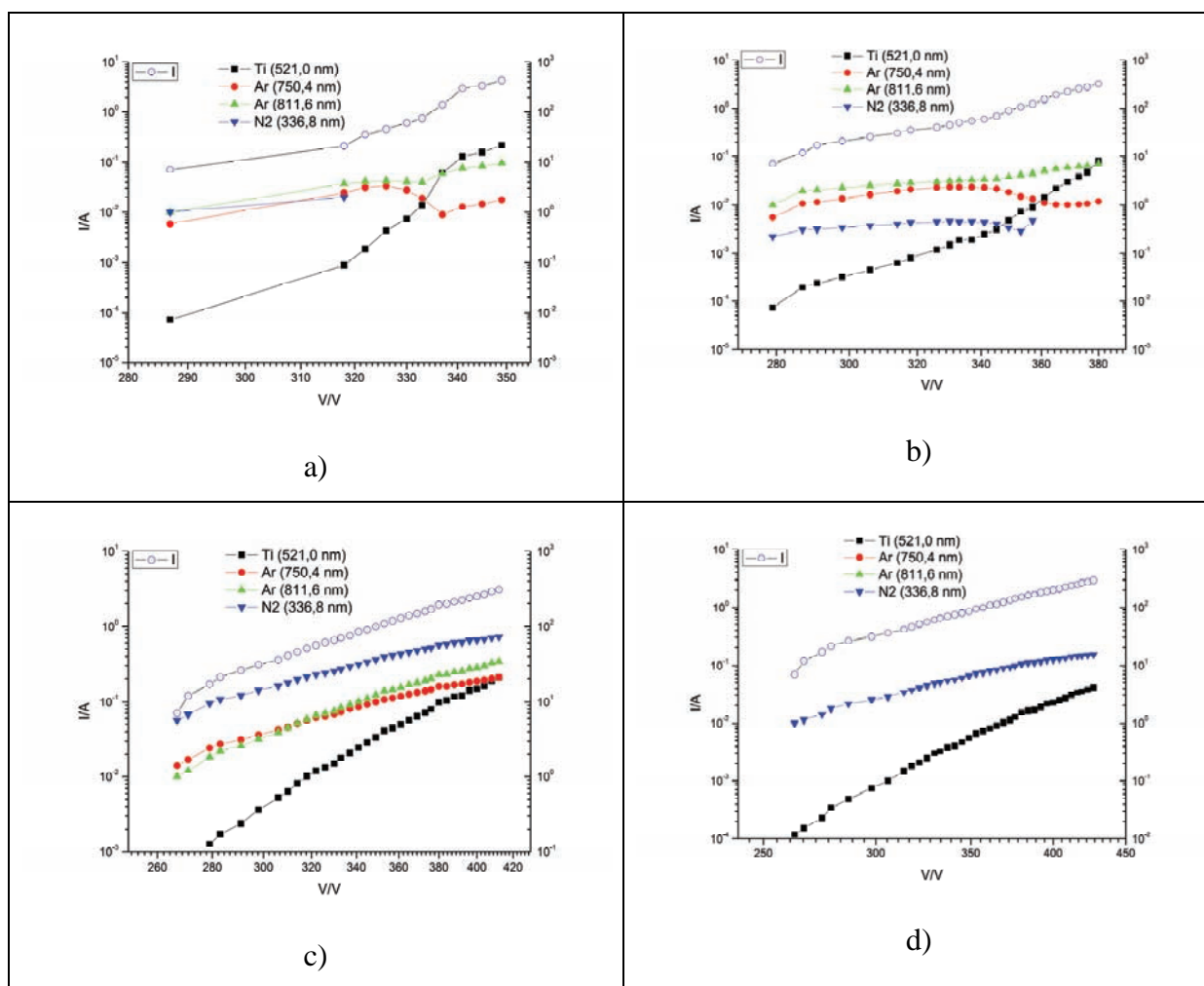


Figura 3.31- Gráficos das curvas características $I_p(V)$ e de intensidades luminosas para o alvo de Ti, pressão de descarga de 0,5 Pa. a) 1% N_2 b) 10% N_2 c) 50% N_2 d) 100% N_2

Em todos os gráficos anteriores a intensidade do Titânio acompanha o comportamento da curva característica embora perdendo intensidade para os menores valores de Azoto na atmosfera de descarga. Nas pressões parciais de 1% e de 10% ainda é possível observar o mínimo na curva de luminosidade da linha de 750,6 nm, mas já menos acentuada e para o caso da pressão parcial de 10% já sem conseguir voltar a subir de forma tão acentuada depois do mínimo. Na pressão parcial de 50% as curvas de luminosidade do Ar apresentam um comportamento mais regular na sua subida, sendo no entanto ainda possível observar uma redução na taxa de crescimento da linha de comprimento de onda de 750,6 nm.

4 Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

4.1 Introdução

As descargas luminescentes anómalas sobre cátodos magnetron são usadas na produção e obtenção de filmes finos tanto a nível industrial como para aplicações especiais.

Numerosas configurações catódicas e anódicas, foram desenvolvidas por vários autores para diferentes aplicações, seguindo uma metodologia de desenvolvimento experimental. Contudo apesar do uso intensivo destas descargas e de um extenso número de publicações na área, tanto de carácter empírico como semi-empírico ou mesmo teórico, muito trabalho há ainda a fazer para compreender alguns dos mecanismos destas descargas.

Nesta secção descreve-se um desses mecanismos que em certas condições deixam uma assinatura nas curvas experimentais, que se designam por características macroscópicas de descarga. Trata-se de singularidades nas características corrente tensão, que constituem resultados experimentais, tanto quanto se saiba inéditos, obtidos e explicados no âmbito de trabalhos desenvolvidos na Linha 2 do CEFITEC.

Num primeiro parágrafo desta secção apresenta-se uma descrição resumida das experiências e resultados referentes a essas singularidades[16, 28, 53] obtidas em cátodos de magnetron planares de campo magnético médio e elevado.

Num segundo parágrafo desta secção descrevem-se os estudos de descargas não reactivas num sistema de cátodo oco cilíndrico SICMO já descrito no capítulo 2.1.2, para recobrimentos centrípetos e descargas reactivas.

4.2 Singularidades nas características $I_p(V)$, sobre os cátodos planares em SEDLA II

Foram medidas em função da tensão, as curvas características, de corrente, taxa de deposição e de emissividade óptica por espectroscopia de plasma com resolução espacial, numa vasta gama de pressões para alvos de Cu, Al e NiTi.

As gamas de pressões, a configuração magnética e os parâmetros corrente-tensão escolhidos neste estudo são o resultado de diversas medições preliminares para o caso de descargas de argon sobre cobre. Para aquisição dos resultados experimentais usou-se o aparelho SEDLA II

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

em que se seguiu a seguinte rotina semelhante ao já descrito[2]. Após obtenção de alto vácuo e estabelecimento da pressão de descarga, faz-se a ignição desta e diminui-se a tensão para o limiar da tensão de extinção. A aquisição dos resultados experimentais é feita aumentando sucessivamente a tensão e registrando a resposta estável do sistema em corrente.

As singularidades são interpretadas com base num modelo centrado na influência de um processo de limiar na pulverização do alvo catódico em colisões frontais.

Para as descargas sobre alvos de Cu e Al, utilizou-se o cátodo de magnetron planar cilíndrico com confinamento magnético forte, para as descargas sobre NiTi usou-se uma configuração planar de alvo rectangular descrito em [16]. Para medir cada curva $I_p(V)$, é escolhida e mantida constante a pressão sendo as tensões de descarga variadas entre os 250 V e os 650 V em incrementos de 4 V impostos pelo “software” de controlo de tensão da fonte, sendo este valor o que se toma por excesso, como incerteza nas medidas de tensão. Nesta gama de tensões mediram-se as respostas em corrente que variaram entre os 0,01 A e os 3 A. Na Figura 4.1, podem observar-se as características corrente tensão a pressão constante, as curvas $I_p(V)$, para descargas sobre Cu a pressões entre 0,36 Pa a 6,00 Pa.

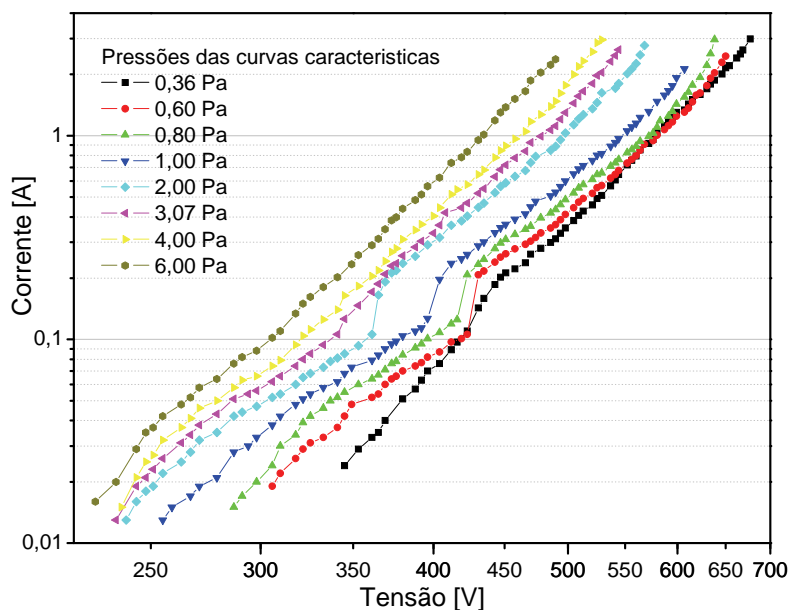


Figura 4.1- Curvas $I_p(V)$ em descargas de Ar-Cu . Observar os degraus nas curvas para correntes entre 0,1 A e 0,2 A e entre os 300 V e 430 V. Transcrito de [2].

Pode-se dizer que nas curvas $I_p(V)$, cada terno de valores (I, V, p) representa uma única descarga estacionária. Observa-se a existência nítida de *degraus* nas curvas características para todo o domínio de pressões explorado, sendo que nas pressões entre 0,80 Pa e 3,00 Pa,

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

os *degraus* apresentam elevado contraste. Fora deste último domínio o contraste não é tão marcante.

Na Figura 4.2 pode-se observar uma visão ampliada e limitada à zona dos degraus, do gráfico da Figura 4.1, em que se põe em evidência o aspecto detalhado dos degraus.

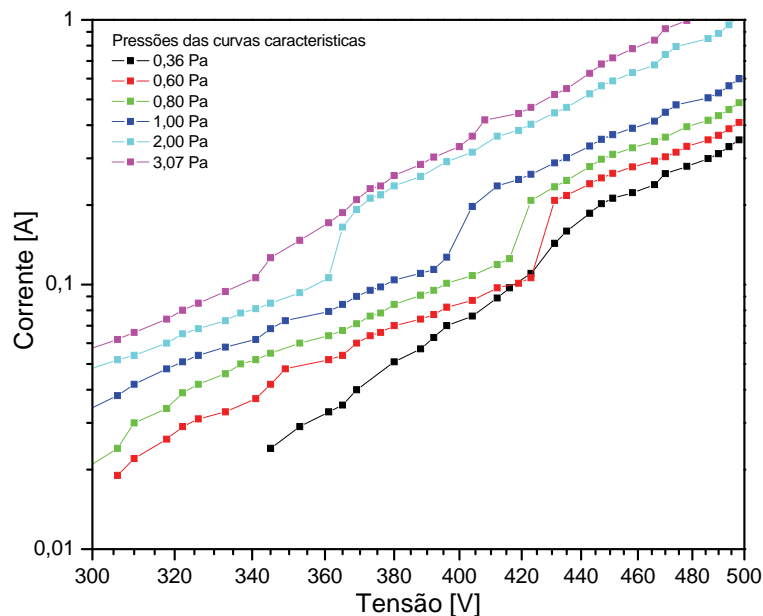


Figura 4.2- Ampliação na zona dos degraus das curvas $I_p(V)$ da Figura 4.1 em descargas de Ar-Cu. Transcrito de [2].

Nalguns casos obtém-se degraus com saltos de corrente de 100%, para acréscimos de 4 V na tensão. Pode também verificar-se que em escala log-log os gráficos podem ser descritos por rectas excepto no degrau e perto dos limiares de descarga. Isto indica que, de uma maneira geral é obedecida a lei empírica de Thornton[27], já referida no capítulo 1.1.6.

Para as descargas sobre Al e NiTi, obtiveram-se curvas qualitativamente semelhantes obtendo-se também os referidos degraus. Observaram-se diferenças nas gamas de pressões, correntes e tensões, assim como nos valores de tensão a que ocorrem os degraus [16].

Em cada a família de curvas $I_p(V)$ obtidas para descargas com o mesmo alvo catódico observou-se que, às maiores pressões a que eram medidas as curvas, correspondiam menores tensões de ocorrência de degrau. Este facto experimental revelou-se de especial importância pois constituiu a principal pista que levou ao estabelecimento do modelo e ao mesmo tempo o seu primeiro teste.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

4.2.1 Modelo e discussão

Nas medidas das curvas características $I_p(V)$ para as descargas de árgon sobre alvos de alumínio, de cobre e de liga de memória de forma $Ni_{49}Ti_{51}$, verificaram-se e localizaram-se *degraus*. Estas singularidades, notórias em escala log-log, consistem em descontinuidades da corrente, e interrompem a monotonia do comportamento de Thornton e separam dois domínios de tensão em que são válidas duas leis de Thornton com parâmetros diferentes. Observa-se também que os valores de n antes do *degrau*, são inferiores aos valores que este expoente toma depois do *degrau* e considera-se que no *degrau* o valor de n não é definido. Em tubos multiplicadores de carga, como por exemplo fotomultiplicadores, tanto o ganho, como as correntes de fuga, como as correntes em vazio (“dark currents”), são dados em função da tensão por expressões semelhantes à da lei de Thornton. Neste caso o expoente assimilável ao n relaciona-se com o número de dínodos, a sua eficiência na colecção de carga e com o coeficiente de emissão de electrões secundários do material dos dínodos[54]. O parâmetro n de expoente na lei de Thornton tem um papel semelhante ao do parâmetro de expoente na expressão do ganho do amplificador de dínodos e semelhantemente relaciona-se com o número e eficiência de todos os tipos de processos de multiplicação de carga nas descargas em apreço.

A existência do *degrau* dado o seu carácter súbito indicia o aparecimento de um novo processo de formação e multiplicação de carga no plasma. A variação do valor de n , de antes para depois do *degrau*, será a assinatura da presença continuada pelo menos localmente do novo processo de multiplicação de carga. Esse processo não activo antes do valor de tensão de *degrau*, passaria a estar activo depois do *degrau*, levando a um acréscimo de corrente e a um maior valor de n .

Admitiu-se que o *degrau* estaria ligado ao bombardeamento do alvo catódico, pelas partículas energéticas do plasma, sejam elas os iões Ar^+ ou átomos de Ar provenientes de troca de carga ressonante. Partindo dessa hipótese desenvolveu-se um modelo que se testou face a estes resultados.

Nas descargas luminescentes anómalas os processos de pulverização devem-se à colisão de iões ou neutras rápidas com os átomos do alvo catódico. Os iões e átomos neutros incidentes no cátodo, originam nas primeiras camadas deste, diversos processos colisionais com os átomos do alvo. A transferência de energia e momento para os átomos superficiais do alvo, leva a que alguns sejam ejectados da matriz sólida. Tem sido referido na literatura que estes processos de pulverização são processos com limiar de energia[22, 24, 55, 56].

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

Neste tipo de descargas Mark Van Straaten et al[14] mediram a distribuição de energia dos iões de árgon à superfície do alvo. Tendo verificado que a troca de carga ressonante entre iões e átomos de árgon é um processo fundamental, de alta probabilidade de ocorrência, que reduz a energia dos iões de árgon para apenas uma fracção da energia correspondente à tensão aplicada ao alvo. Quando um ião transfere a sua carga para um átomo neutro do gás mantendo a sua energia, é criado um fluxo de átomos neutros acelerados que bombardeiam o alvo. A distribuição de energia dos iões e das neutras à superfície do alvo depende do local em que o ião é formado, do local onde se dá a troca de carga ressonante, assim como da espessura do espaço escuro catódico, pois é principalmente nesta zona que ocorre a aceleração dos iões. A moda dessa distribuição contudo, dependerá do percurso livre médio de troca de carga ressonante.

Do trabalho referido pode também concluir-se que a distribuição de energia dos iões e neutras incidentes no cátodo é muito mais estreita e tem a moda mais dependente da tensão do que a distribuição de energia do exame electrónico que é muito ampla e não poderia ser responsável por um processo de limiar tão abrupto. Conclui-se também desse trabalho que a energia mais provável dos átomos e iões de árgon estará entre os 10% e os 20% da tensão de descarga.

Propõe-se assim a seguinte explicação para a existência do *degrau*.

Antes do *degrau* os processos de formação de carga intervenientes, são principalmente, a produção sobre o cátodo de electrões por efeito de emissão secundária na sequência de colisão iónica com o alvo e a ionização do árgon em fase gasosa, sendo pouco relevante a pulverização do alvo. A distribuição de energia de iões e átomos de árgon está associada à tensão de descarga, uma vez que ao aumentar a tensão de descarga há um aumento da energia média dos iões e dos átomos de árgon provenientes da troca de carga ressonante. Quando a energia destes ultrapassa a energia de limiar de pulverização do alvo catódico, a pulverização aumenta abruptamente, passando a estar presentes no plasma, átomos metálicos do cátodo, para além do árgon, havendo um aumento de densidade atómica e de densidade local. A secção eficaz de ionização para os átomos metálicos pulverizados é superior à do árgon, apresentando-se aos electrões possibilidades acrescidas de excitação e ionização a que corresponderá um aumento da corrente de descarga. Será esta a origem do *degrau*.

Observa-se também que, em todos os casos e nas curvas $I_p(V)$, às mais baixas pressões as tensões de ocorrência dos *degraus* são mais elevadas. A compreensão deste fenómeno adicional deverá decorrer do anterior quadro de ideias e constituirá um primeiro teste ao modelo.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

Assim veja-se: os iões de árgon uma vez formados, adquirem energia no campo eléctrico de módulo E na bainha catódica. Considera-se em primeira aproximação que E , no espaço escuro catódico é uniforme e dado por:

$$E = \frac{V}{d} \quad (4.1)$$

em que V é o módulo da tensão aplicada ao cátodo e d a espessura da bainha catódica.

De acordo com o trabalho de M. L. Escrivão et al[57] a espessura do espaço escuro catódico varia com a tensão aplicada ao cátodo e com a pressão. A variação da espessura da bainha catódica com a pressão é apresentada pelos autores como dada por:

$$d \propto P^\beta \quad (4.2)$$

em que P é a pressão de descarga e β um parâmetro que pode ter o valor de $-0,5$ ou $-0,6$. Admitindo uma relação empírica semelhante à anterior, para a dependência de d com V :

$$d \propto V^\alpha \quad (4.3)$$

o que é razoável considerando os resultados do trabalho citado [57], sintetizados no gráfico da Figura 4.3 e partir dos quais se estima a constante empírica α .

Considerando estas variações de espessura da bainha catódica com a pressão e a tensão e substituindo na equação 4.1 obtém-se para o campo eléctrico:

$$E \propto \frac{V}{P^\beta \cdot V^\alpha} \quad (4.4)$$

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

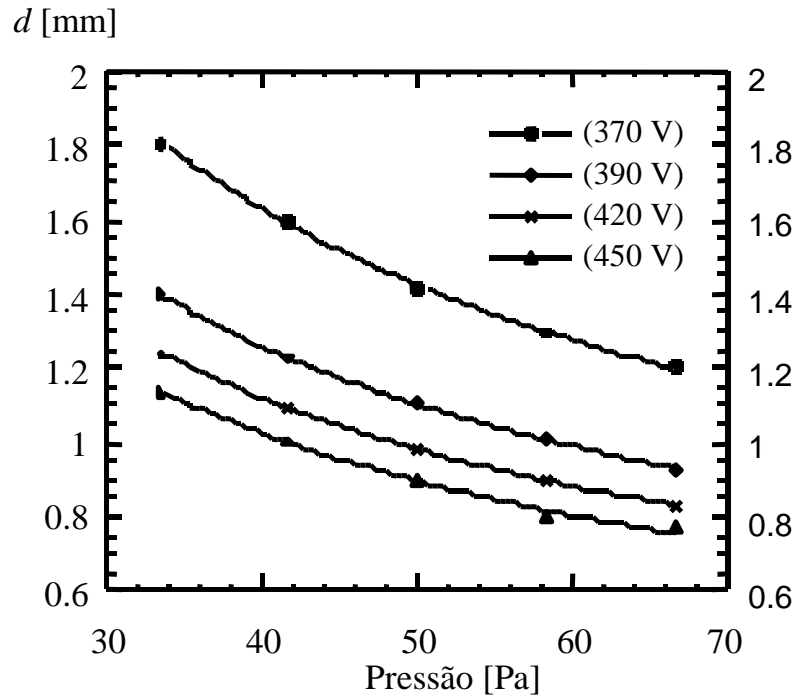


Figura 4.3- Variação da espessura do espaço escuro catódico d com a pressão e tensão. Gráfico transcrito[57].

A energia adquirida pelos iões num qualquer trajecto de comprimento l e na presença do campo é $E \cdot l$. Aproximando o percurso dos iões no espaço escuro catódico pelo percurso livre médio de troca de carga ressonante, l_{tc} , dado por:

$$l_{tc} = \frac{k_B \cdot T_{Ar}}{\sigma_{tc} \cdot p} \quad (4.5)$$

em que: k_B é a constante de Boltzman, T_{Ar} é a temperatura média do árgon na bainha catódica e σ_{tc} é a secção eficaz de troca de carga ressonante.

Tem de se considerar que a variação de l_{tc} com a pressão não se resume a uma proporcionalidade inversa, visto que T_{Ar} e σ_{tc} variam também com a pressão. A temperatura do árgon aumenta com a pressão [58] e σ_{tc} diminui com a pressão. De facto o aumento de pressão leva à diminuição da espessura do espaço escuro catódico obtendo-se um maior valor de campo eléctrico. Assim aumenta a transferência de energia do campo para os iões o que de acordo com a referência [59] implica uma diminuição de σ_{tc} , visto que σ_{tc} diminui com o aumento da energia. Assim com mais generalidade pode considerar-se l_{tc} dependente apenas de p :

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

$$l_{tc} \propto \frac{1}{p^\delta} \quad (4.6)$$

em que δ é uma constante, criada para compensar a variação de T_{Ar} e σ_{tc} com a pressão.

A energia adquirida pelos iões após um percurso livre médio de troca de carga ou dos neutros depois dum percurso livre médio como ião, é dada por:

$$E \cdot l_{tc} \propto \frac{V}{p^{\beta+\delta} \cdot V^\alpha} \propto \frac{V^{1-\alpha}}{p^{\beta+\delta}} \quad (4.7)$$

Para efeito de ajuste considera-se a expressão:

$$E \cdot l_{tc} = \eta \cdot \frac{V^{1-\alpha}}{p^{\beta+\delta}} \quad (4.8)$$

em que η é uma constante multiplicativa de ajuste.

À tensão de limiar do *degrau* V_{lim} e à pressão p , os iões atingem a energia de limiar de pulverização E_{lim} , para os quais se encontram na literatura valores propostos.

Vem assim:

$$V_{lim} = \left(\frac{E_{lim}}{\eta} \cdot p^{\beta+\delta} \right)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (4.9)$$

Que relaciona a tensão de limiar de *degrau*, V_{lim} , a que ocorrem os *degraus* com a pressão. Os valores de E_{lim} , são obtidos da bibliografia, β e α são estimados através de resultados de outro trabalho, η e δ são obtidos por ajuste aos dados experimentais de V_{lim} que são obtidos directamente das curvas características $I_p(V)$.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

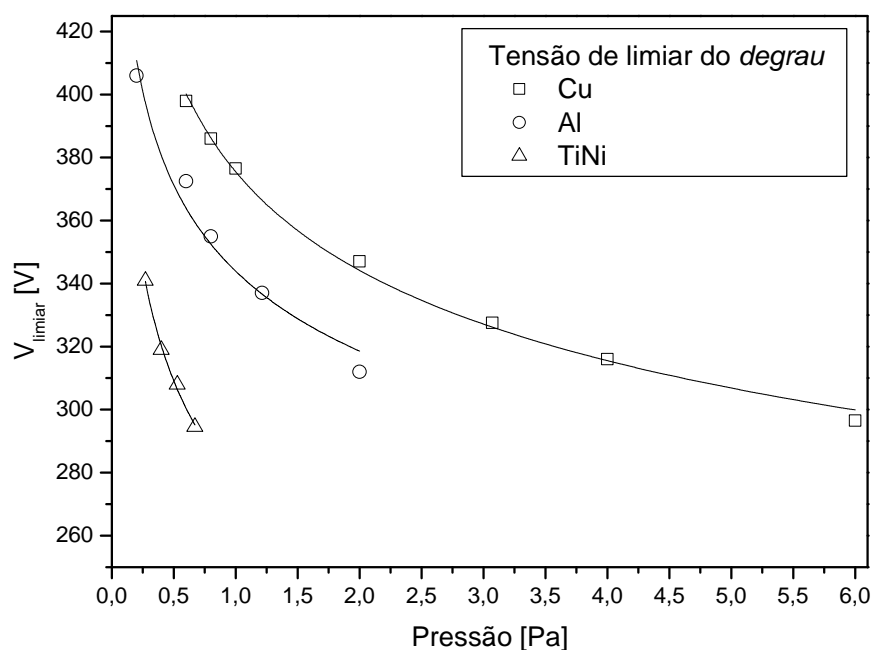


Figura 4.4- Gráfico da tensão de limiar, V_{lim} , de *degrau* em função da pressão de descarga com curvas de ajustes. Transcrito de [16].

No gráfico da Figura 4.4 apresentam-se os pontos da tensão de limiar às diferentes pressões, para os sistemas de descarga, Ar-Cu, Ar-Al e Ar-NiTi. Mostram-se também os melhores ajustes para a expressão anterior. Os parâmetros envolvidos e resultado dos ajustes mostram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Parâmetros necessários para o cálculo da tensão de limiar. Os valores de E_{lim} para o cobre e alumínio foram obtidos da referência [25]. Os valores de E_{lim} para o casos do NiTi é a média de E_{lim} para o Ti e Ni.

	Valores estimados a partir de [25]		Valores tabelados	Parâmetros de ajuste	
	β	α	E_{lim} [eV]	δ	$\eta \times 10^{-7}$
Cobre	-0,5	-2,25	27	$0,09 \pm 0,01$	$1,159 \pm 0,01$
Alumínio	-0,5	-2,25	26.6	$0,141 \pm 0,035$	$1,518 \pm 0,05$
NiTi	-0,5	-2,25	29	$-0.0128 \pm 0,023$	$3,34 \pm 0,07$

4.

4.2.2 Reconfirmação experimental do modelo

As medidas das $I_p(V)$, foram repetidas, determinando em simultâneo para cada descarga a taxa de deposição e a emissividade óptica por Espectroscopia Óptica de Emissão (EOE).

A fonte de alta tensão é uma fonte *Huttinger PFG2500* DC regulável em tensão, corrente ou potência, dispõe de uma opção de supressão de arcos. A potência máxima debitada é de 2,5 kW, a corrente varia entre 0 - 6,25 A ou entre 0 - 3,12 A, o que corresponde respectivamente a variações de tensão de 0 - 500 V e 0 - 1000 V. A resolução da fonte é de 3 V. O multímetro digital é um *Fluke 45* com uma resolução de 10^{-6} mA. O medidor de espessuras é um *Maxtek TM-200R* que permite medir a taxa de deposição e espessura total depositada, com um tempo de amostragem de 0.5 s e uma resolução na taxa de deposição de 0,01 nm/s e usa cristais de quartzo de 6 MHz.

A EOE permite a monitorização e o diagnóstico das descargas luminescentes anómalas assistidas por magnetão e o estudo das variações das intensidades da radiação emitida nos diferentes comprimentos de onda das espécies excitadas presentes. O desenvolvimento desta técnica foi já descrito anteriormente.

Na Figura 4.5 e a título de exemplo e entre muitas, pode comparar-se uma característica corrente-tensão com a concomitante variação da taxa de deposição com a tensão para uma descarga sobre Cu à pressão de $1,6 \times 10^{-1}$ Pa de Ar. Às outras pressões para o Cu e também para as $I_p(V)$ com Al e NiTi, obtiveram-se resultados qualitativamente semelhantes.

Nos gráficos Log-Log desenhados com duas décadas no eixo das ordenadas observa-se que, os degraus surgem às mesmas tensões, nas características corrente-tensão e nas de taxa de deposição-tensão.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

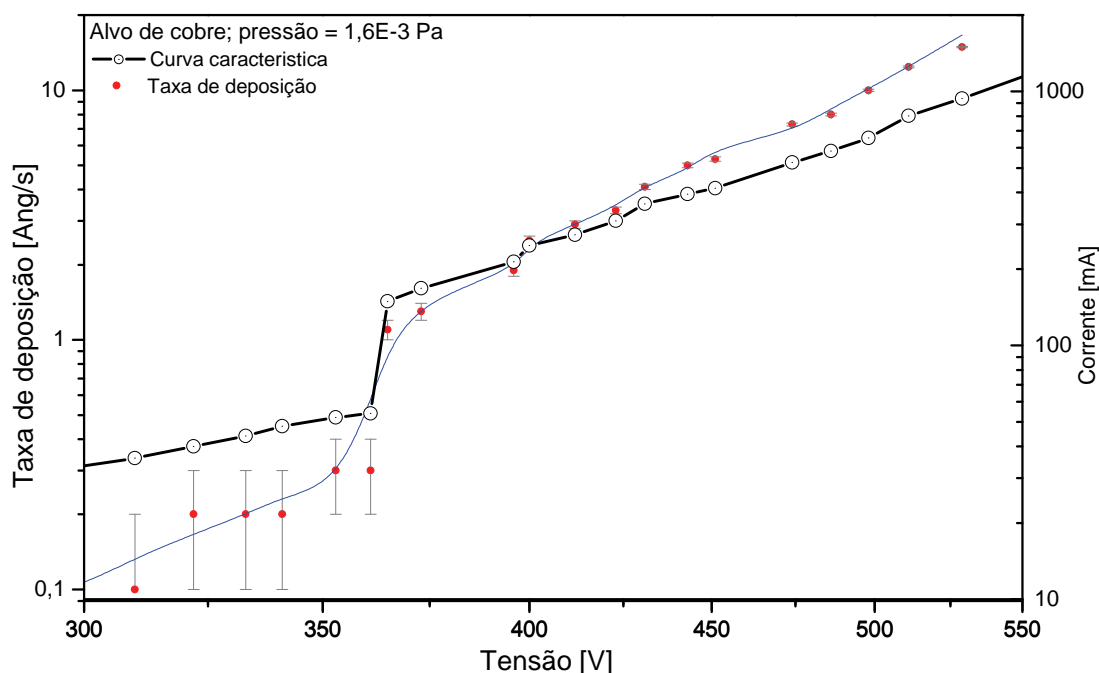


Figura 4.5- Comparação de curvas $I_p(V)$, com curvas de taxa de deposição em função da tensão de descarga. Transcrito de [16].

Comprovou-se assim que ao aumento de corrente no degrau, corresponde um aumento de taxa de deposição e portanto também da taxa de pulverização no alvo catódico. O modelo físico ganha assim mais segurança experimental.

A EOE-RE [16] foi usada no estudo e diagnóstico de descargas de Ar sobre Cu, Al e NiTi. Escolheram-se conjuntos de riscas espectrais de emissão mais intensas e representativas, de estados excitados destes sistemas e dos seus iões.

Na Figura 4.6 e a título de exemplo e entre muitas, pode comparar-se uma característica corrente-tensão com as concomitantes variações de emissividade com a tensão para uma descarga sobre Al à pressão de 1,3 Pa de Ar. Às outras pressões para o Al e também para os Cu e NiTi, obtiveram-se resultados qualitativamente semelhantes.

Nos gráficos Log-Log da luminosidade para as riscas espectrais indicadas do Ar I, Ar II, Al I e Al II, desenhados com quatro décadas no eixo das ordenadas, para poder incluir no mesmo gráfico a evolução de todas as riscas.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

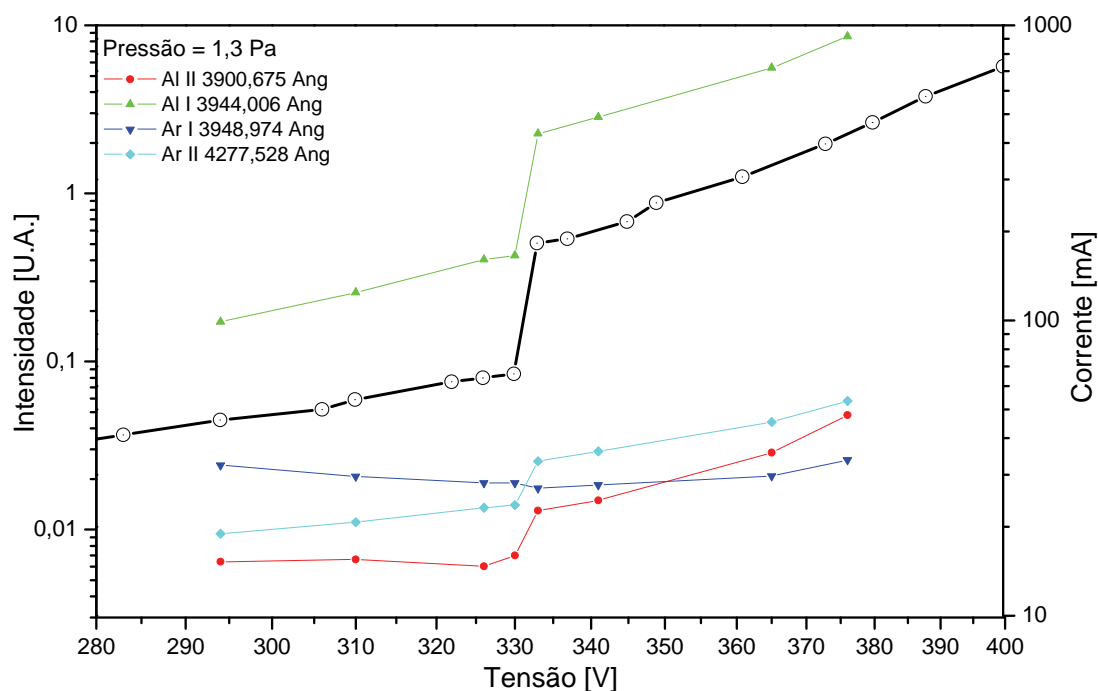


Figura 4.6- Comparação de curvas $I_p(V)$, com curvas de emissividade em função da tensão de descarga. Transcrito [16].

Para as duas riscas Al I, Al II e Ar II, verifica-se a existência do degrau à tensão do degrau da corrente. Quanto à risca Ar I há mesmo uma pequena diminuição à tensão do degrau da corrente. Tem-se assim mais uma evidência da ligação entre o degrau da corrente e a presença subitamente acrescida de Alumínio na descarga em fase gasosa a essa mesma tensão.

Verifica-se assim que ao aumento súbito da corrente de descarga, corresponde um aumento também súbito da emissividade óptica nas riscas do metal, o que corresponde a um aumento da pressão parcial ou melhor, da densidade atômica do metal na descarga. O modelo físico fica assim experimentalmente verificado.

4.3 Singularidades nas características $I_p(V)$, sobre os cátodos magnetrão cilíndricos do tipo oco em SICMO

4.3.1 Medidas

Os cátodos magnetrão cilíndricos do tipo oco, têm aplicabilidade preferencial nos recobrimentos de peças com simetria cilíndrica. Foram aplicados no CEFITEC no aparelho SICMO, como descrito no capítulo 2.2 para recobrimento de brocas de aço para mecânica com filmes de NiTi e de filmes absorsores de luz (AlN) para colectores solares concentradores.

Nesta secção são apresentadas em função da tensão as curvas características, da corrente e da emissividade óptica por espectroscopia integral de plasma, numa vasta gama de pressões para alvos de Cu, Al e Ti. Mostra-se que apesar do degrau nas $I_p(V)$ ser apenas vestigial, continua a existir um processo de limiar na pulverização do alvo catódico. As singularidades são quase imperceptíveis quando comparadas com os estudos referidos no parágrafo anterior. A medição da emissividade óptica do plasma nos comprimentos de onda típicos das espécies neutras e iónicas excitadas, permite estimar a evolução das populações atómicas e iónicas excitadas presentes na descarga e a temperatura de plasma com a tensão. Estas medidas permitiram aprofundar o modelo e esclarecer alguns aspectos que não estavam suficientemente claros.

4.3.1.1 Descargas para o sistema Ar-Ti

Na Figura 4.7 mostra-se uma das $I_p(V)$ para o sistema Ar-Ti com uma pressão de descarga de 0,5 Pa, em que o degrau é menos visível do que nos trabalhos descritos na secção anterior. Isto ficará a dever-se à diferente configuração magnética de menor indução magnética em média, no espaço da descarga e também eventualmente à diferente geometria catódica. Adiante-se que degraus deste tipo são evidentes em todas as pressões e sistemas estudados, ou seja nos casos de alvos de Cu, Al e Ti.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

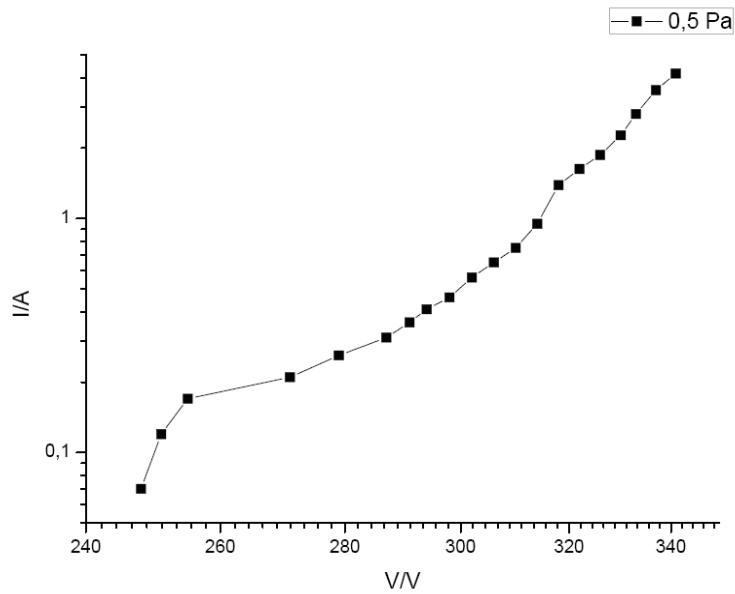


Figura 4.7- $I_p(V)$, para 0,5 Pa de Ar sobre Ti observando-se o degrau a 317V.

Contudo e no sentido de evidenciar a singularidade e de a localizar melhor construíram-se os gráficos dos declives entre pontos em função da tensão

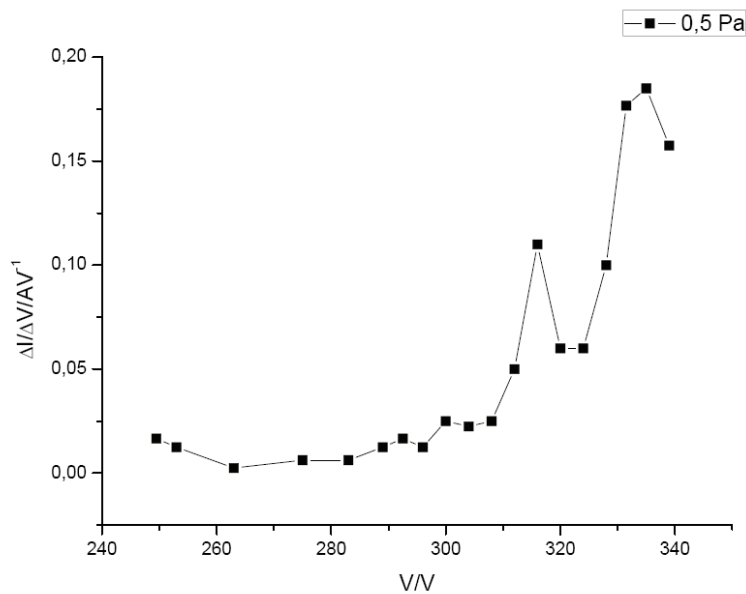


Figura 4.8- $\Delta I / \Delta V$, para a $I_p(V)$ da Figura 4.7. O pico a 317 V corresponde ao degrau.

Selecionadas as riscas representativas da excitação do Ar e do Ti, mediram-se as evoluções das suas populações ou intensidades com a tensão, em simultâneo com as $I_p(V)$.

Para o Ar obteve-se a evolução descrita na Figura 4.9.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

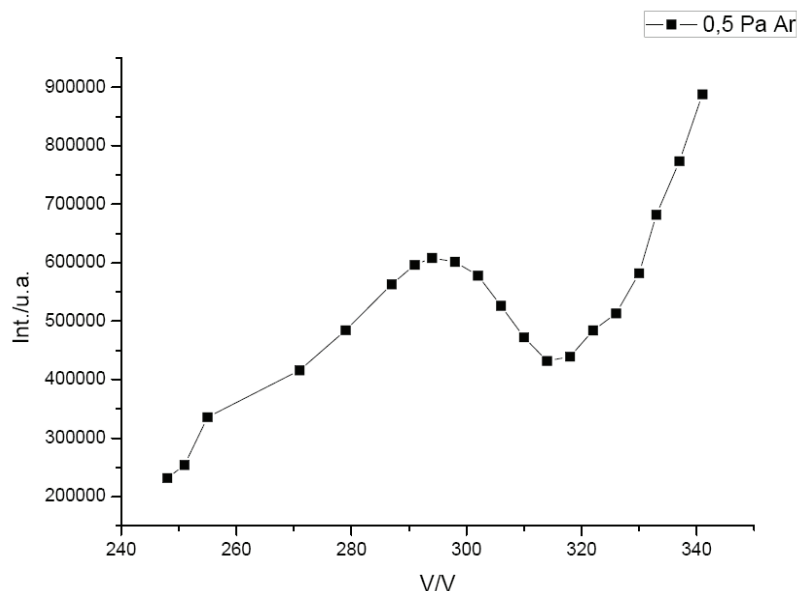


Figura 4.9- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão para 0,5 Pa de Ar sobre Ti.

Observa-se que a partir de 280 V se atenua o crescimento da população excitada do Ar, atingindo-se um máximo local a 296 V e um mínimo a 317 V a partir do qual se dá um novo crescimento.

Desde já se observa, que a posição da singularidade na $I_p(V)$ da Figura 4.7, confirmada pelo primeiro pico da Figura 4.8, corresponde ao mínimo local da Figura 4.9 que corresponde a um mínimo da população excitada do Ar a 317 V.

Para o Ti obteve-se uma evolução da população excitada em função da tensão do tipo exponencial. No gráfico semilogarítmico da Figura 4.10, pode verificar-se que o sexto ponto é o primeiro duma recta que traduz o comportamento exponencial. Esse ponto ocorre a 287 V e pode considerar-se o limiar da excitação do Ti e também da sua presença em fase gasosa a esta pressão.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

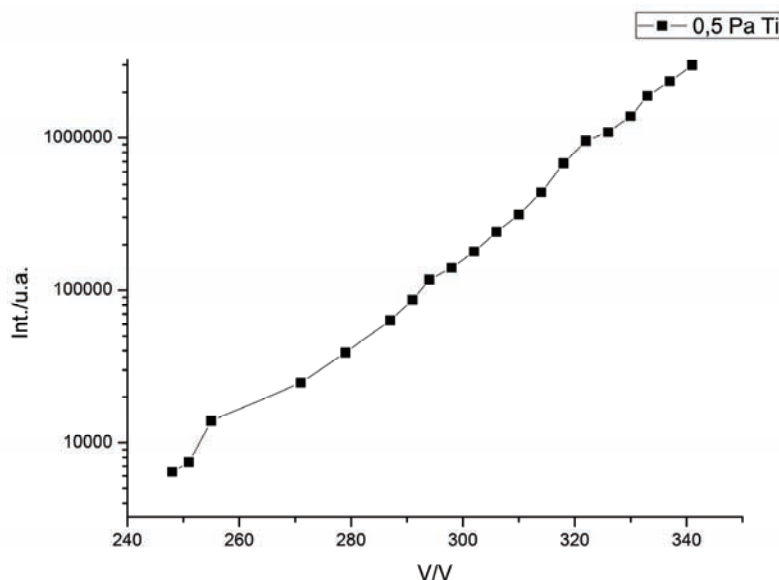


Figura 4.10- Intensidade luminosa das riscas do Ti em função da tensão para 0,5 Pa de Ar sobre Ti.

Observa-se que este sexto ponto limiar da excitação do Ti, corresponde no gráfico da Figura 4.9 referente à luminosidade do Ar, ao início do processo de diminuição da taxa de crescimento da população do Ar excitado com a tensão. Isto é, quando se inicia o aparecimento do Ti por pulverização na descarga e a sua excitação, começa a diminuir o declive da intensidade da excitação do Ar com a tensão.

A partir dos dados sintetizados na Figura 4.10, determina-se pelo método já descrito a temperatura de plasma ou a temperatura electrónica em função da tensão, Figura 4.11. Verifica-se que na vizinhança do ponto referente a 287 V se dá um aumento abrupto da temperatura de plasma, ao valor de tensão de limiar de “sputtering” e excitação do Ti e no valor em que começa a ser prejudicado o povoamento dos estados do Ar excitado.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

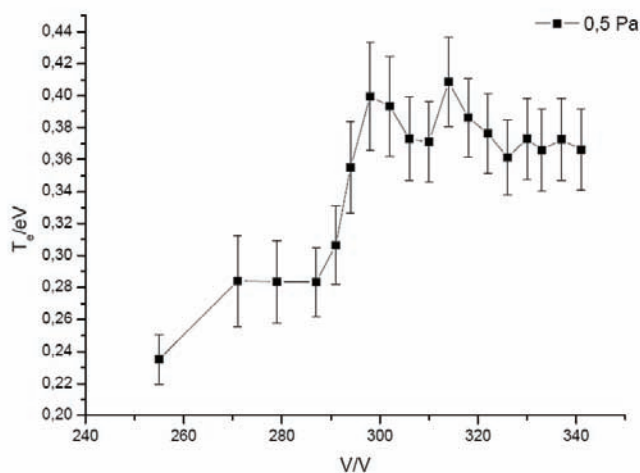


Figura 4.11- Temperatura de plasma em função da tensão para descarga de 0,5 Pa de Ar sobre Ti.

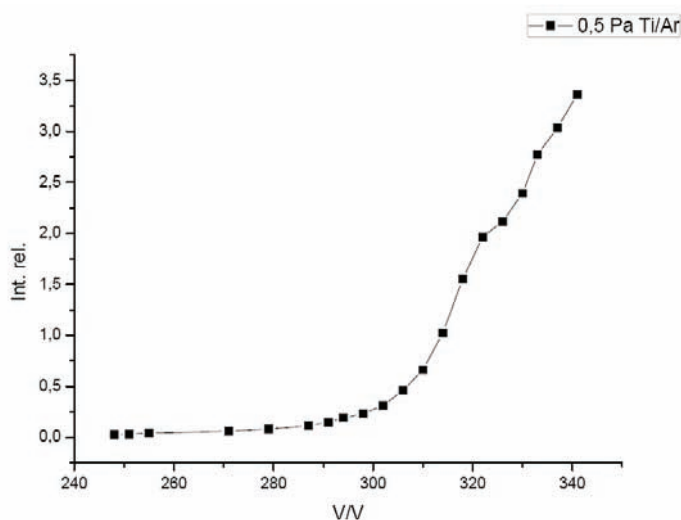


Figura 4.12- Intensidade luminosa do Ti relativa à do Ar em função da tensão para descarga de 0,5 Pa de Ar sobre Ti.

Verifica-se na Figura 4.12, que há um forte crescimento da intensidade relativa da emissividade vinda do Ti mais forte entre o máximo e mínimo local da emissividade do Ar em que esta está a decrescer, mas a partir de 320 V o crescimento desta razão parece monotónico. De notar que na zona do degrau a razão das luminosidades Ti/Ar, é já maior que 2.

Este quadro repete-se qualitativamente para as descargas de Ar sobre Ti às pressões de 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa.

Emerge assim um quadro em que se pode dizer que o início do processo de pulverização do alvo de Ti, faz aumentar a densidade atómica e a pressão local e faz diminuir a espessura da

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

bainha catódica. O campo eléctrico na bainha catódica aumenta e os electrões adquirem mais energiacinética média, donde o aumento de temperatura do plasma. O Ti é um metal mais facilmente excitável e ionizável que o Ar actua como alvo preferencial para o gás de electrões, levando ao declínio da excitação do Ar neutro. Comparando este estudo neste cátodo cilíndrico com os casos dos cátodos planares de campo magnético mais intenso, pode concluir-se que as distribuições de energia dos iões e átomos de Ar energéticos é mais larga e há menos colisões frontais, pelo que o limiar de pulverização não é tão abrupto e o processo é mais estendido no domínio das tensões o que é confirmado também experimentalmente.

Falta apenas verificar qual a sensibilidade destes resultados às variações de pressão. Na Figura 4.13 mostram-se as curvas de intensidade luminosa da excitação do Ar para as pressões de descarga de 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa. Verifica-se que às maiores pressões os declives ascendentes ocorrem a menores valores de tensão, tal como os máximos e mínimos locais. Isto significa que o aumento de pressão ao fazer diminuir a espessura da bainha catódica, acelerando os iões e átomos de Ar de troca de carga ressonante à energia de limiar de pulverização, a menores valores de tensão. Este facto confirma o que já tínhamos visto no estudo anterior para a evolução com a pressão dos degraus nas curvas $I_P(V)$.

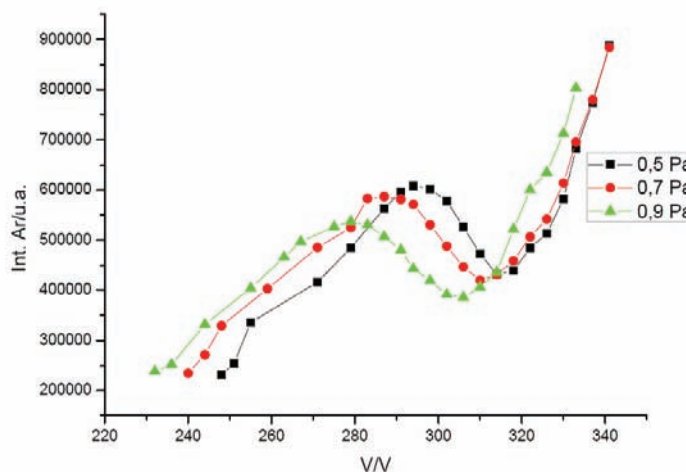


Figura 4.13- Intensidades luminosas do Ar em função da tensão para descargas de 0,5 Pa , 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Ti.

Na Figura 4.14 verifica-se que a transição de temperatura de plasma se dá a menores tensões para maiores pressões mais uma vez o responsável pelo aumento súbito de temperatura é o início do processo de pulverização.

Conclui-se assim que:

Apesar de o degrau não ser abrupto existe um processo de limiar de pulverização.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

O degrau ocorre no mínimo da emissividade relativa ao Argon.

A pulverização inicia-se na escala das tensões, antes do degrau e leva ao aumento da pressão parcial local do Ti e ao povoamento dos estados excitados do Ti.

O início da pulverização do Ti leva ao aumento de temperatura do plasma.

O aumento de pressão de descarga reduz a espessura da bainha catódica e leva à ocorrência do limiar de pulverização, da temperatura de transição e do declínio transitório da emissividade do Ar a menores valores de tensão.

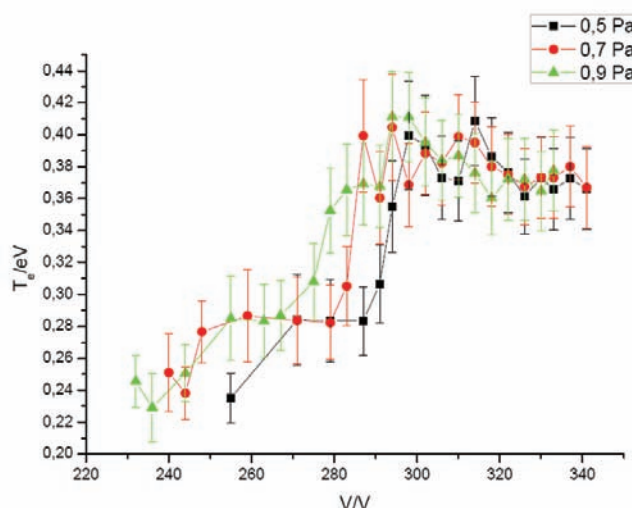


Figura 4.14- Temperaturas de plasma em função da tensão para descargas de 0,5 Pa , 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Ti.

Confirma-se assim para o Ti o modelo apresentado anteriormente e estende-se a sua aplicabilidade mesmo a casos em que o degrau nas $I_p(V)$ é pouco perceptível.

Verifica-se que o início de pulverização não é abrupto mas o método permitiu o estudo da sua evolução com a tensão.

4.3.1.2 Descargas para o sistema Ar-Cu

Procurando encontrar regularidades comportamentais, mediram-se como já referido as mesmas grandezas para descargas de Árgon agora sobre Cu. Na Figura 4.15 mostram-se as $I_p(V)$ para o sistema Ar-Cu às pressões de descarga de 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa. Observam-se degraus a cerca de 500 V, como evidenciado também pelos gráficos dos declives entre pontos em função da tensão (Figura 4.16).

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

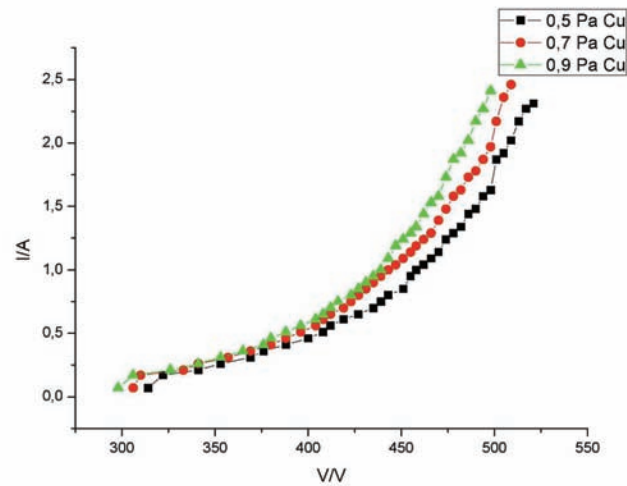


Figura 4.15- Curvas $I_p(V)$ em escala linear, para 0,5 Pa, 0,7 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Cu, observando-se degraus a cerca de 500 V.

Para a pressão de 0,9 Pa sai-se do alcance de potência da fonte de alimentação não se podendo atingir os 500 V e ficando o degrau provavelmente existente, fora do nosso alcance de momento.

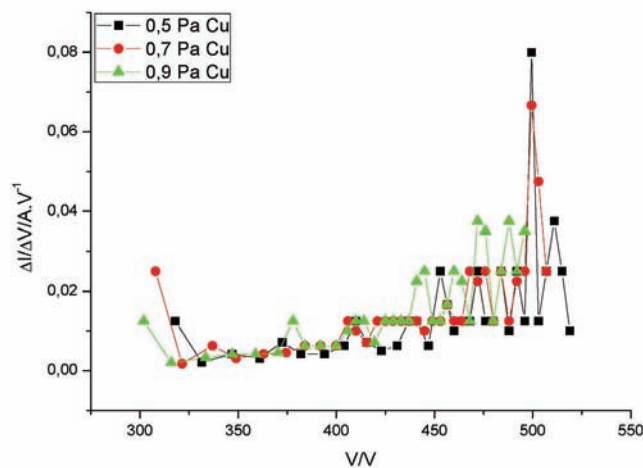


Figura 4.16- Declives $\Delta I/\Delta V$, para as $I_p(V)$ da Fig. 15. Os picos a 500 V correspondem aos degraus.

Seleccionadas as riscas representativas da excitação do Ar e do Cu, mediram-se em função da tensão e em simultâneo com as $I_p(V)$, as evoluções das suas populações, que se admitem proporcionais às intensidades luminosas.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

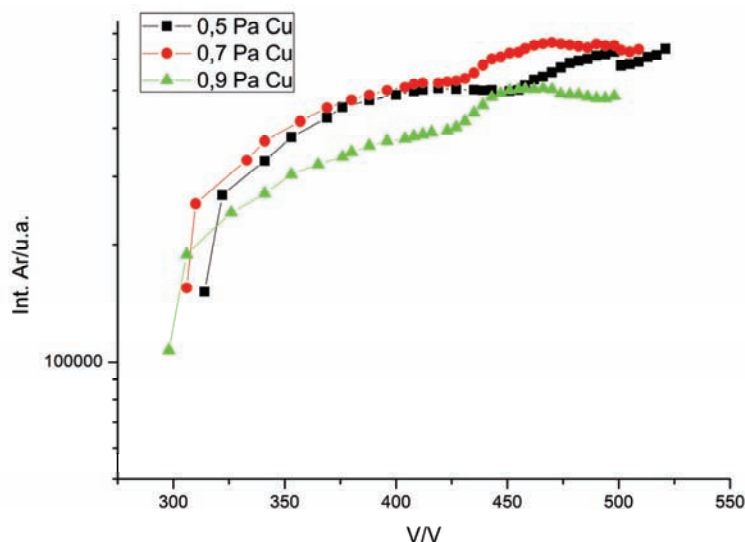


Figura 4.17- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão em escala semilogarítmica, em descargas de Ar sobre Cu para as pressões indicadas.

Na Figura 4.17 ao contrário do que se observou no caso do alvo Ti não se observam para o Cu inflexões no início do domínio das tensões das curvas de luminosidade do Ar. Nesta primeira zona, a concavidade é no geral virada sempre para baixo até cerca de 425 V. A este valor da tensão aparece à menor pressão de 0,5 Pa, um máximo e a cerca de 450V um mínimo. Para 0,7 Pa e a 0,9 Pa, aparecem apenas mudanças vincadas de inclinação a cerca de 425 V que se interpretam como esbatimento do mínimo referido.

Numa segunda zona que se inicia entre 420 V e 450 V, aparecem máximos locais a partir dos 450 V. A cerca de 500 V há uma diminuição da luminosidade do Ar que corresponde às singularidades nas $I_p(V)$ da Figura 4.15.

Observa-se duma forma geral que todas as tendências observadas correspondem na Figura 4.17 a um deslocamento para direita com a diminuição da pressão.

Para a luminosidade referente ao cobre observa-se, no gráfico semilogarítmico da Figura 4.18, que os pontos seguintes ao limiar estão já sobre uma recta que traduz o povoamento dos estados excitados do Cu de forma aproximadamente exponencial, imediatamente a seguir ao limiar. Recorde-se que no caso do Ti, tal acontecia já longe do limiar da descarga. É de referir também que a cerca de 500 V, existem vestígios das singularidades nas $I_p(V)$ da Figura 4.15.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

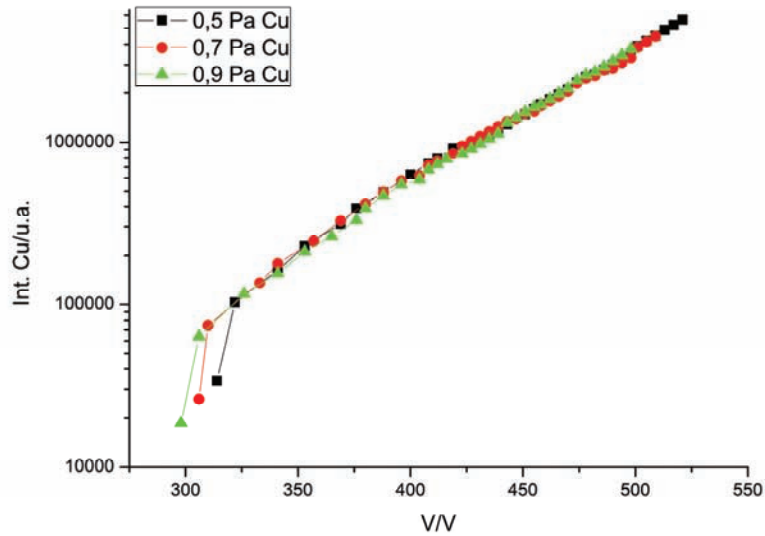


Figura 4.18- Intensidade luminosa das riscas do Cu em função da tensão para as pressões indicadas de Ar sobre Cu.

Essas singularidades são mais visíveis nas curvas de luminosidade relativa do Cu em relação ao Árgon, ver Figura 4.19, pois as variações de luminosidade do Ar inversas da do Cu amplificam as variações deste.

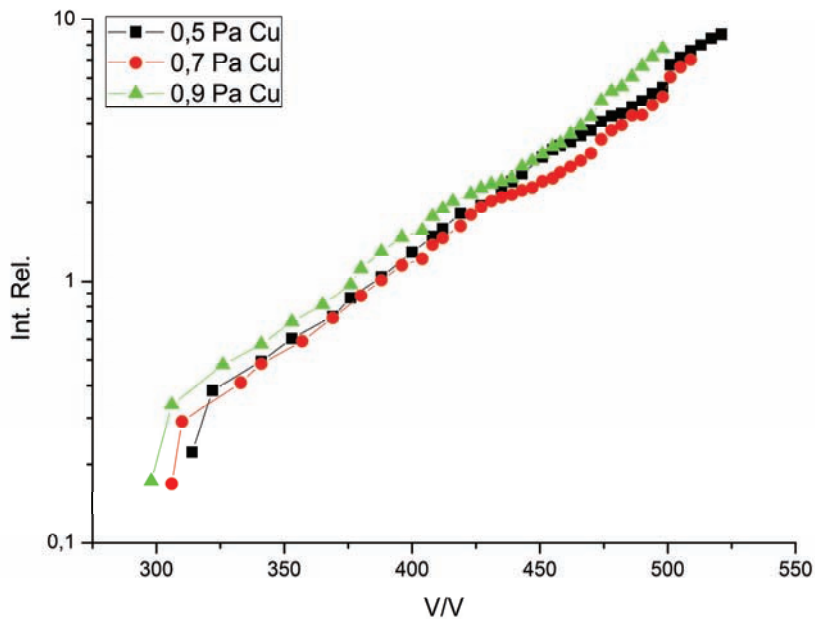


Figura 4.19- Intensidade luminosa relativa ao Árgon das riscas do Cu em função da tensão para as pressões indicadas de Ar sobre Cu.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

A partir dos dados apresentados na Figura 4.18, determina-se pelo método já descrito a temperatura de plasma em função da tensão, ver Figura 4.20. Comparando a Figura 4.20 com a Figura 4.14 referente ao Ti, verifica-se que o aumento abrupto da temperatura de plasma, se dá já sobre o limiar da descarga.

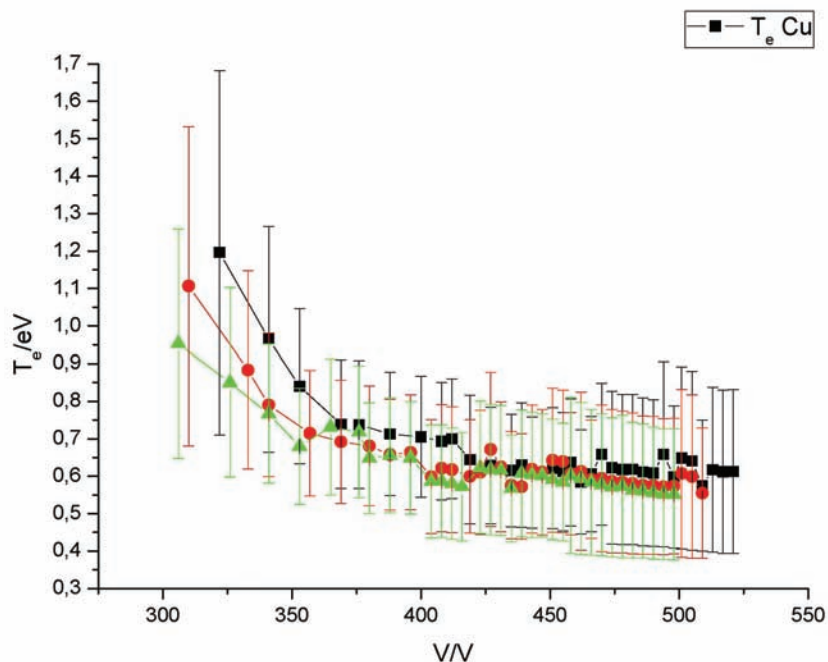


Figura 4.20- Temperatura de plasma em função da tensão descargas para as pressões de 0,5 Pa (preto), 0,7 Pa (vermelho) e 0,9 Pa (verde) de Ar sobre Cu.

Mais uma vez este aumento e decaimento posterior da temperatura se dá à tensão de início do crescimento exponencial da luminosidade metálica que corresponde ao valor de tensão de limiar de “sputtering” do Cu, no valor em que começa a ser prejudicado o povoamento dos estados excitados Ar I.

4.3.1.3 Descargas para o sistema Ar-Al

Para encerrar nesta fase o estudo das singularidades e da pesquisa dos limiares de pulverização e a evolução das luminosidades das espécies envolvidas na descarga, repetiu-se o trabalho das secções anteriores mas agora em descargas de Ar sobre Al. Na Figura 4.21, mostram-se as $I_p(V)$ para o sistema Ar-Al às pressões de descarga de 0,5 Pa, e 0,9 Pa. A seguir ao limiar da descarga e entre cerca de 200 V e 300 V, observa-se um patamar de corrente. As linhas que definem esses patamares têm uma leve inclinação que não corresponde a um comportamento real da descarga, mas sim a um artefacto que advém do

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

processo de medida e do software de apresentação gráfica. As medidas são feitas de 4 em 4 V e só são registadas quando a corrente varia de mais de 10 mA. Assim os patamares são representativos, mas são de facto paralelos ao eixo dos pontos a cerca de 300 V, são os primeiros que saem do patamar horizontal. Estes patamares já discutidos nesta tese, parecem corresponder a descargas suportadas quase exclusivamente por Ar em fase gasosa e por electrões de emissão secundária emitidos pelas contaminações do cátodo. Observam-se também vestígios de singularidades a cerca de 400 V.

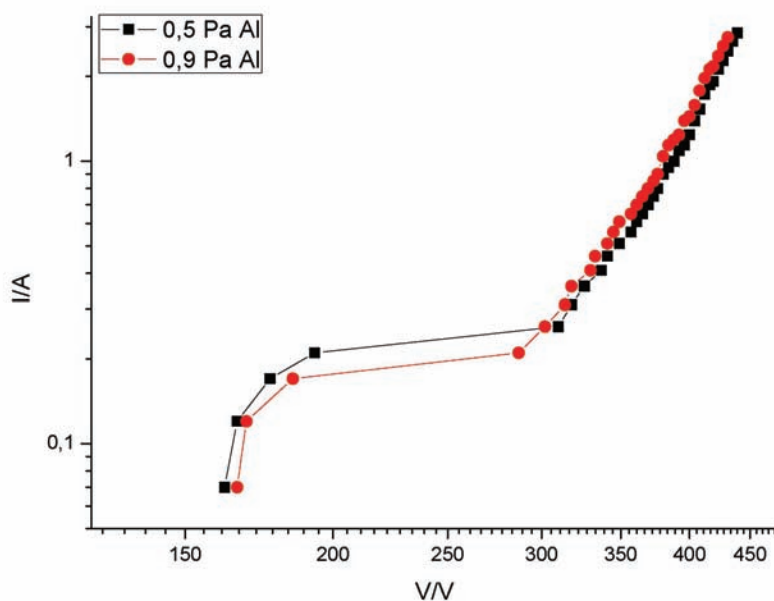


Figura 4.21- Curvas $I_p(V)$ em escala logarítmica, para 0,5 Pa e 0,9 Pa de Ar sobre Al, observando-se vestígios de degraus a cerca de 400 V.

Na Figura 4.22 nas curvas de luminosidade do Ar no caso de alvo de Al observa-se um comportamento mais semelhante ao caso do alvo de Ti. A seguir a limiares a 160 V, a patamares de baixa intensidade entre 200 V e 300 V, observam-se aumentos de luminosidade do Ar que levam a máximos a cerca de 350 V e a mínimo ou reminiscência de mínimo, seguidos de aumento significativo no limite do domínio de medida.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

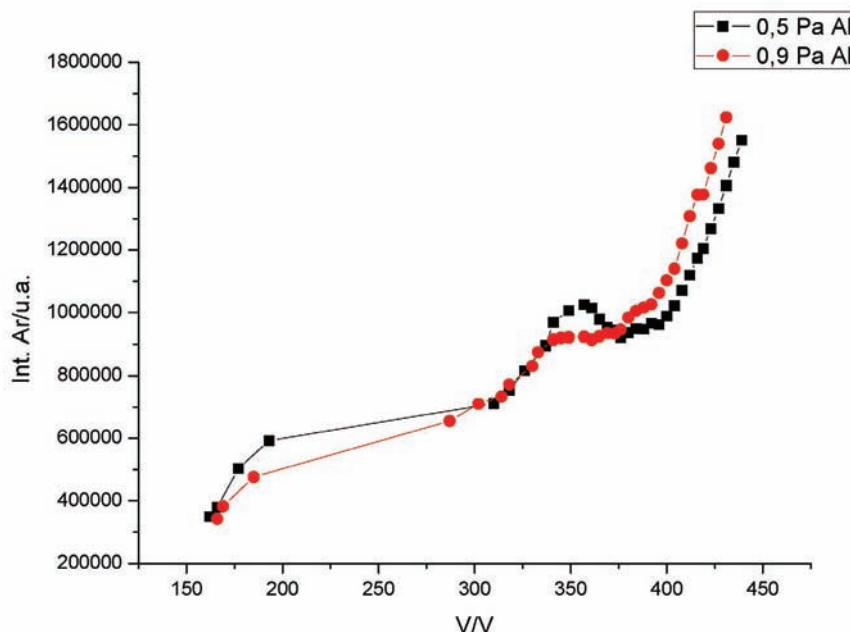


Figura 4.22- Intensidade luminosa das riscas do Ar em função da tensão, em descargas de Ar sobre Al para as pressões indicadas.

Na Figura 4.23 para a luminosidade do Al relativa ao Ar observam-se crescimentos exponenciais com limiares. No gráfico semilogarítmico a recta horizontal auxiliar representa aproximadamente a luminosidade residual até aos primeiros pontos de medida que definem a menos de 4 V os limiares, sendo indicados por rectas auxiliares verticais aos 285 V e 310 V, respectivamente, para as pressões de 0,9 Pa e 0,5 Pa.

Os pontos seguintes ao limiar estão já sobre uma recta que traduz o povoamento dos estados excitados do Al de forma aproximadamente exponencial. O caso do Alumínio configura uma situação semelhante ao caso do Ti, excepto no que diz respeito ao patamar inicial mais marcante para o Alumínio. É de referir também que tal como no caso do Ti também para o Al os limiares de emissividade metálica se encontram aos valores de tensão em que a luminosidade do Ar diminui a sua taxa de crescimento tendendo para um máximo por vezes seguido de um mínimo. Neste sentido Alumínio assemelha-se ao Cu pois apresenta fracas inflexões indicando que Ar e metal competem logo desde o início da descarga, com a reserva de que no Alumínio possui um patamar estacionário antes da descarga entrar no seu regime comum.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

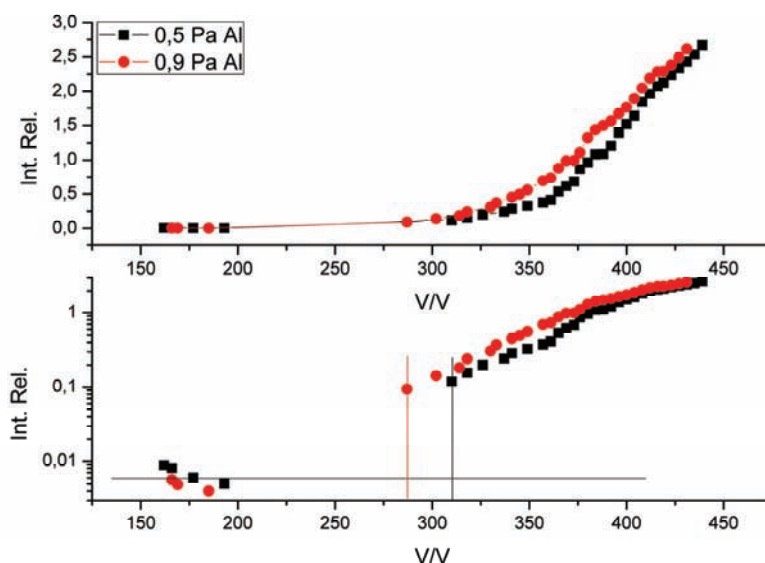


Figura 4.23- Intensidade luminosa relativa ao Ar das riscas do Al em função da tensão para as pressões indicadas em gráficos linear e semilogarítmico.

4.3.1.4 Comparação das descargas Ar sobre alvos de Ti, de Cu e de Al

Comparando os casos dos alvos de Ti, de Cu e de Al, verifica-se para este cátodo e dentro dos limites das grandezas exploradas uma semelhança qualitativa que confirma a consonância e interdependência de um conjunto de processos que à parte diferenças quantitativas apresentam evoluções semelhantes. Estas semelhanças e a coerência das observações, dão provas adicionais de suporte ao modelo que tem vindo a ser desenvolvido.

Em todos os casos se observa limiares de pulverização catódica, a partir dos quais, há uma perda de influência progressiva da excitação do estados do Ar que vai crescendo com cada vez menor taxa, chegando a máximos e mínimos locais ou a patamares com mudanças súbitas de crescimento, mas sempre em perdas relativamente à excitação dos átomos metálicos pulverizados.

A seguir ao máximo, ao patamar ou ao mínimo local da luminosidade do Ar verifica-se uma perda de influência da emissão do Ar, seguida de uma recuperação e de um aumento notável de intensidade. Isto poderá dever-se a que o número de electrões injectados ou presentes na descarga pela intervenção progressivamente crescente com a tensão, da densidade metálica em fase gasosa, passe a ser suficiente para transmitir energia não só para a excitação dos átomos metálicos mas também para a excitação do Ar que continuando a perder em termos relativos tem contudo uma forte recuperação em termos absolutos.

4. Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetrão “DC”

Também em todos os casos se verifica que limiares de auto sustentação da descarga, de luminosidades Metálicas e do Ar, assim como as transições de temperatura, reagem de forma semelhante à pressão, i.e. ocorrem a mais baixas tensões e às maiores pressões. O mesmo acontecendo com os outros pontos notáveis referidos como inflexões, máximos e zonas de queda e ascensão mais abruptos.

Pela observação dos gráficos o que se disse detalhadamente pode resumir-se numa apreciação qualitativa global em termos de imagem. Parece que as curvas referentes ao Al, ao Cu e ao Ti, são semelhantes. No caso do Al e do Ti o segundo máximo de luminosidade do Ar parece ter saído pela direita, no entanto é visível no Cu. No caso do Cu e do Al os limiares de pulverização coincidentes com o início das luminosidades metálicas acompanham também os limiares de descarga regular indicadas pela luminosidade do Ar, enquanto para o Ti o início da pulverização é posterior ao aparecimento das luminosidades do Ar.

Pode contudo reforçar-se a interpretação de que nestes domínios de tensão o comportamento da descarga transita progressivamente da influência do Ar para a do metal, sob influência dos limiares de pulverização e da presença crescente do metal pulverizado na descarga.

De facto pode dizer-se que o início da pulverização dos alvos metálicos, faz aumentar a pressão local, a densidade atómica e iónica, fortalecendo a blindagem de Debye e diminuindo a espessura da bainha catódica. Para a mesma tensão o campo eléctrico na bainha catódica aumenta e os electrões adquirem mais energia cinética em média, aumentando de temperatura do plasma. Os metais mais facilmente excitáveis e ionizáveis que os gases raros actuam como alvo preferencial para o gás de electrões, levando a um declínio inicial da excitação do Ar neutro, embora se verifique alguma posterior recuperação.

As diferenças encontradas neste estudo em cátodo oco com os casos dos cátodos planares podem atribuir-se ao campo magnético mais intenso e com maior parâmetro de confinamento. Este campo, pode ter grande influência nas espessuras de bainha catódica condicionando as distribuições de energia dos electrões, iões e átomos de Ar energéticos e determinando o aparecimento e evolução das populações atómicas metálicas e a competição entre estas populações e as do Árgon.

4.Singularidades nas características de descarga em cátodos magnetron “DC”

5 Filmes finos

Neste capítulo são apresentadas as análises de alguns filmes produzidos no sistema SICMO na sua configuração final, nomeadamente filmes finos depositados a diferentes percentagens de Azoto na atmosfera de descarga para alvos catódicos de Alumínio e de Titânio. São também apresentados os resultados obtidos em descargas com composição ternária.

Estes filmes foram caracterizados por difracção de raios-X, microscopia de forças atómicas e os filmes produzidos com o alvo de Alumínio foram ainda analisados por RBS.

Os filmes foram depositados em lâminas de vidro posicionadas no centro do cátodo oco por um porta amostras de Alumínio ligado à massa eléctrica do circuito eléctrico. As lâminas foram limpas por um processo de lavagem, primeiro em Acetona, seguido de lavagem com Álcool Isopropílico e por fim em água ultra-pura. Antes de serem introduzidas no porta amostras foram secas com Azoto.

Foram depositados 9 filmes finos, 4 com alvo de Alumínio e 5 com alvo de Titânio, com a mesma potência eléctrica, 1 kW, mesma pressão total de descarga, 0,5 Pa, e diferentes tempos de deposição e composições da atmosfera de descarga. Na Tabela 5.1 é apresentado o resumo das condições de deposição para cada um dos filmes estudados. As duas últimas colunas contêm o número de deposições efectuadas, n° , o tempo de cada deposição, t_i , e o tempo total de deposição, t_T .

Tabela 5.1- Parâmetros de deposição dos filmes finos. Todos os filmes foram produzidos a 1 kW e pressão total de descarga de 0,5 Pa.

Filme	Alvo	P_{Ar}	P_{Azoto}	$P_{Acetileno}$	$n^\circ \times t_i / s$	t_T / s
AWAL1	Al	100%	0%	0%	1 x 120	120
AWAL2	Al	90%	10%	0%	1 x 180	180
AWAL3	Al	50%	50%	0%	4 x 115	460
AWAL4	Al	70%	10%	20%	4 x 120	480
AWTI1	Ti	100%	0%	0%	1 x 180	180
AWTI2	Ti	90%	10%	0%	4 x 136	544
AWTI3	Ti	50%	50%	0%	4 x 120	480
AWTI4	Ti	89%	10%	1%	4 x 120	480
AWTI5	Ti	89%	10%	1%	4 x 120	480

5. Filmes finos

Todos os filmes depositados em atmosferas de Ar ou de Ar e N₂ apresentavam um aspecto homogéneo mas diferenciado. Nomeadamente os filmes com Al mostravam as maiores diferenças entre si, sendo que o filme AWAL1 tinha o aspecto normal de um filme fino de Alumínio, o filme AWAL2 apresentava uma superfície negra e o filme AWAL3 apresentava-se transparente.

Os filmes depositados nas atmosferas com os três gases apresentavam-se não homogéneos, com a região centrada no cátodo mais escura e as regiões mais afastadas de cor diferente, sendo que para o caso do alvo de Alumínio os filmes nas extremidades das lâminas se apresentavam de uma cor castanho claro e não opacos.

Para o alvo de Titânio foram produzidos dois filmes em atmosfera ternária nas mesmas condições. Contudo a amostra AWTI4 ficou em contacto com as paredes do cátodo tendo-se produzido um aquecimento excessivo da lâmina que provocou a fusão da área de contacto. Isto levou a produzir-se uma nova amostra nas mesmas condições, a AWTI5.

5.1 Difracção de raios-X

Dos difractogramas das amostras depositadas com o alvo de Al verifica-se a presença de picos de Alumínio metálico nas amostras AWAL1 e AWAL2 e a ausência de sinais significativos quer na amostra AWAL3, AWAL4- α , zona central, e AWAL4- β , ver Figura 5.1. Observa-se uma redução dos picos do Alumínio metálico com o aumento da percentagem de Azoto na atmosfera de descarga, filmes AWAL1 a AWAL3, e a ausência de sinais para a amostra depositada com a mistura ternária. Este facto parece indiciar que o incremento de Azoto na atmosfera de descarga tende a desfavorecer a cristalinidade dos filmes depositados. Pode-se igualmente afirmar que o filme depositado em atmosfera ternária é amorfo.

No caso dos filmes depositados com o alvo de Titânio, ver Figura 5.2, não se pode concluir por um comportamento idêntico ao verificado para o Alumínio. De facto o difractograma da amostra AWTI2 apresenta picos de difracção mais intensos em comparação com os difractogramas das três amostras depositadas apenas com Árgon e Azoto, indicando uma maior cristalinidade do filme depositado, resultante de um possível aquecimento do filme durante a deposição.

O filme da amostra AWTI4 é também fortemente cristalino quer na região perto da fusão da lâmina, AWTI4- α , que na região mais afastada, AWTI4- β . Por outro lado a amostra AWTI5- α , região central, e AWTI5- β , região lateral, é amorfa, indicando que a presença de apenas 1% de Acetileno na atmosfera de descarga e a ausência do aquecimento da amostra durante a

5.Filmes finos

deposição, inibiu a formação de filme em parte cristalino, como verificado para as atmosferas de descarga com Ar e N₂, ver Figura 5.3.

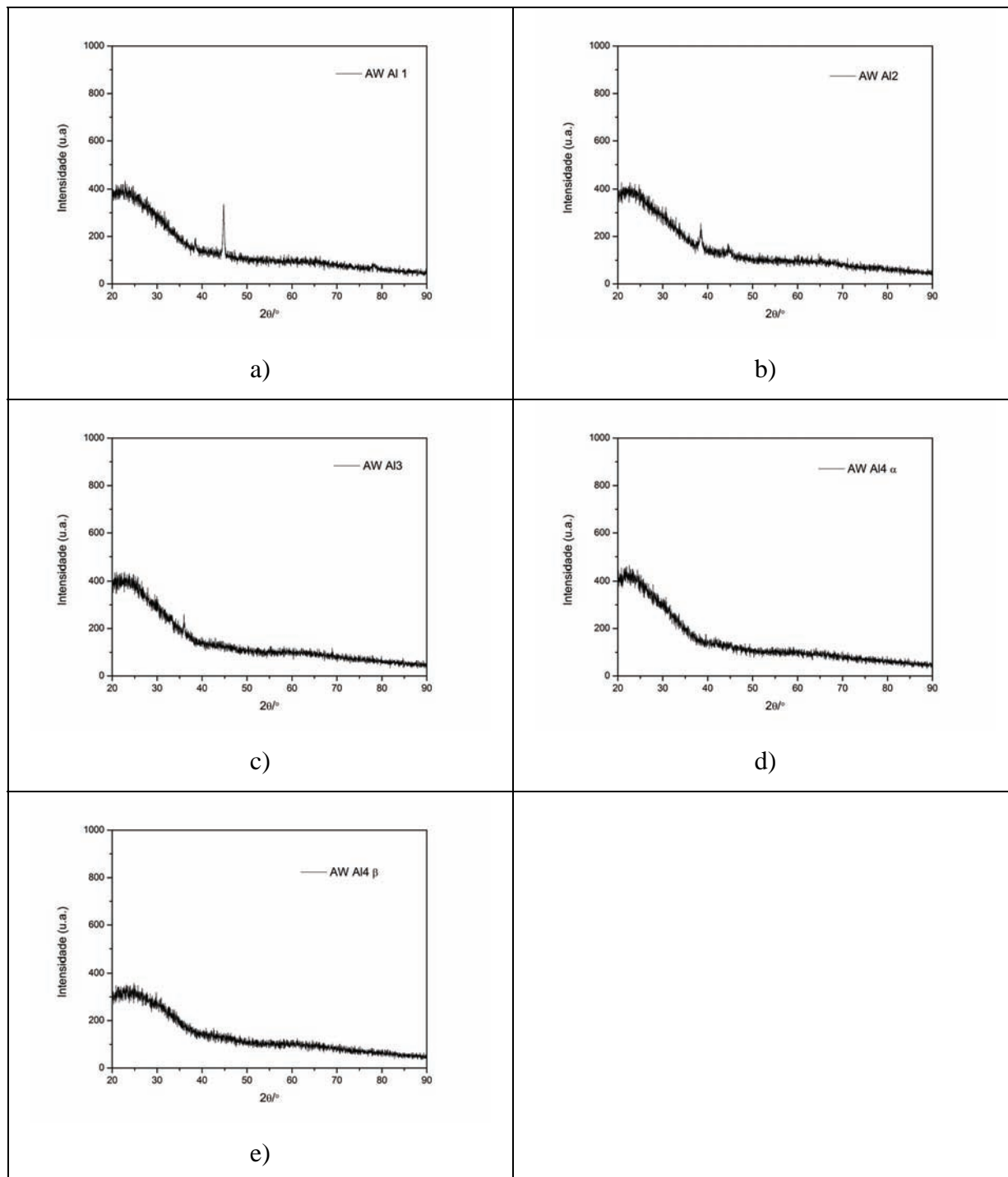


Figura 5.1- Difractogramas das amostras depositadas com alvo de Alumínio. a) Amostra AWAL1. b) Amostra AWAL2. c) Amostra AWAL3. d) Amostra AWAL4-α. e) Amostra AWAL4-β

5. Filmes finos

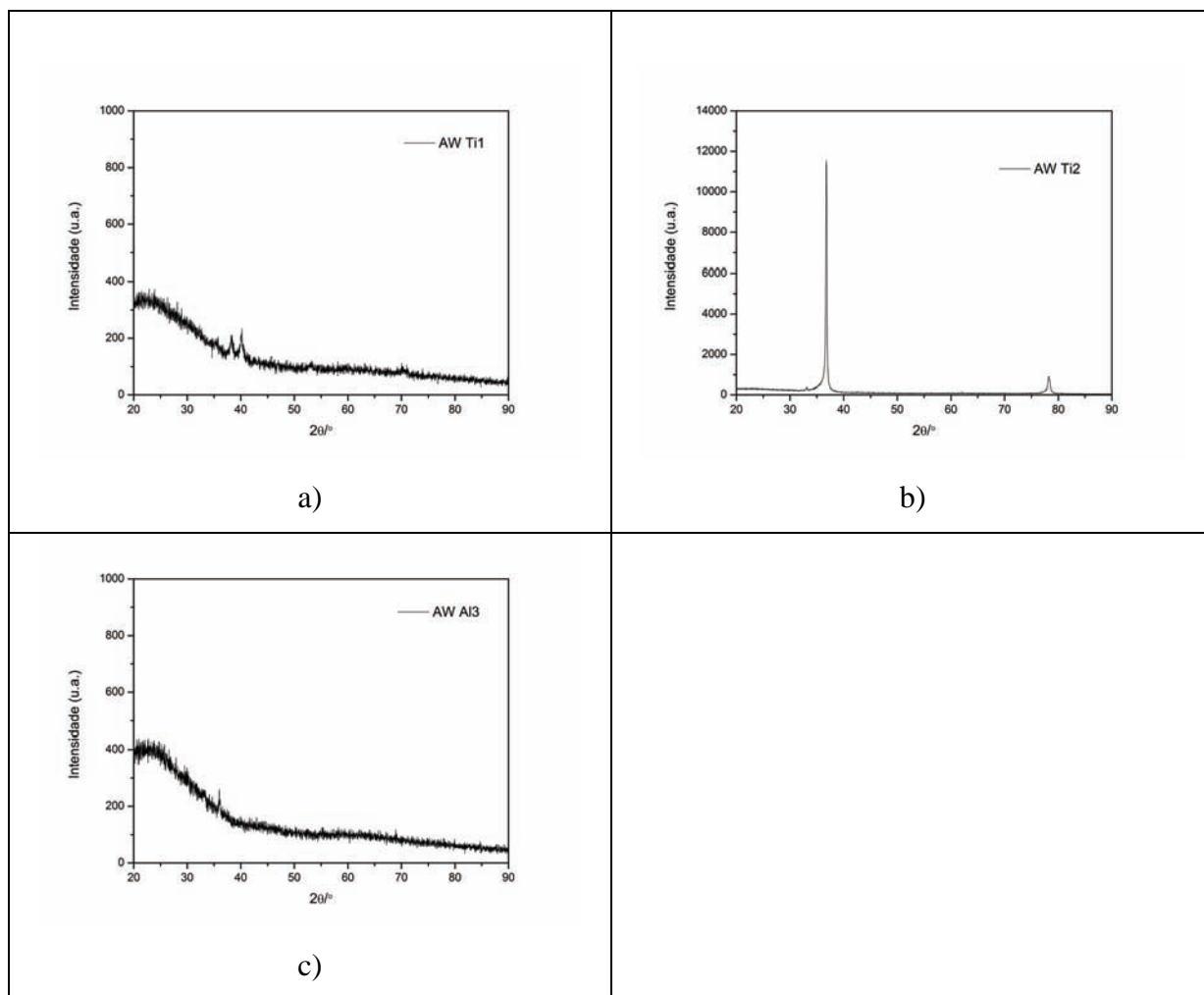


Figura 5.2- Difractogramas das amostras depositadas com alvo de Titânio e diferentes concentrações de Azoto na atmosfera de descarga. a) Amostra AWTI1. b) Amostra AWTI2. c) Amostra AWTI3.

Das análises dos difractogramas pode-se concluir que o filme da amostra AWTI1 é principalmente constituído por Ti metálico, o filme da amostra AWTI2 por Ti_2N não sendo de excluir a presença residual de Ti metálico e o filme da amostra AWTI3 por TiN.

A análise das regiões da amostra AWTI4 indica a presença da fase Ti_2N perto da região onde se verificou a fusão da lâmina, região α , e indicam a presença da fase TiN na região β . Como referido anteriormente, a amostra AWTI5 é amorfa em ambas regiões analisadas, ver Figura 5.3.

5. Filmes finos

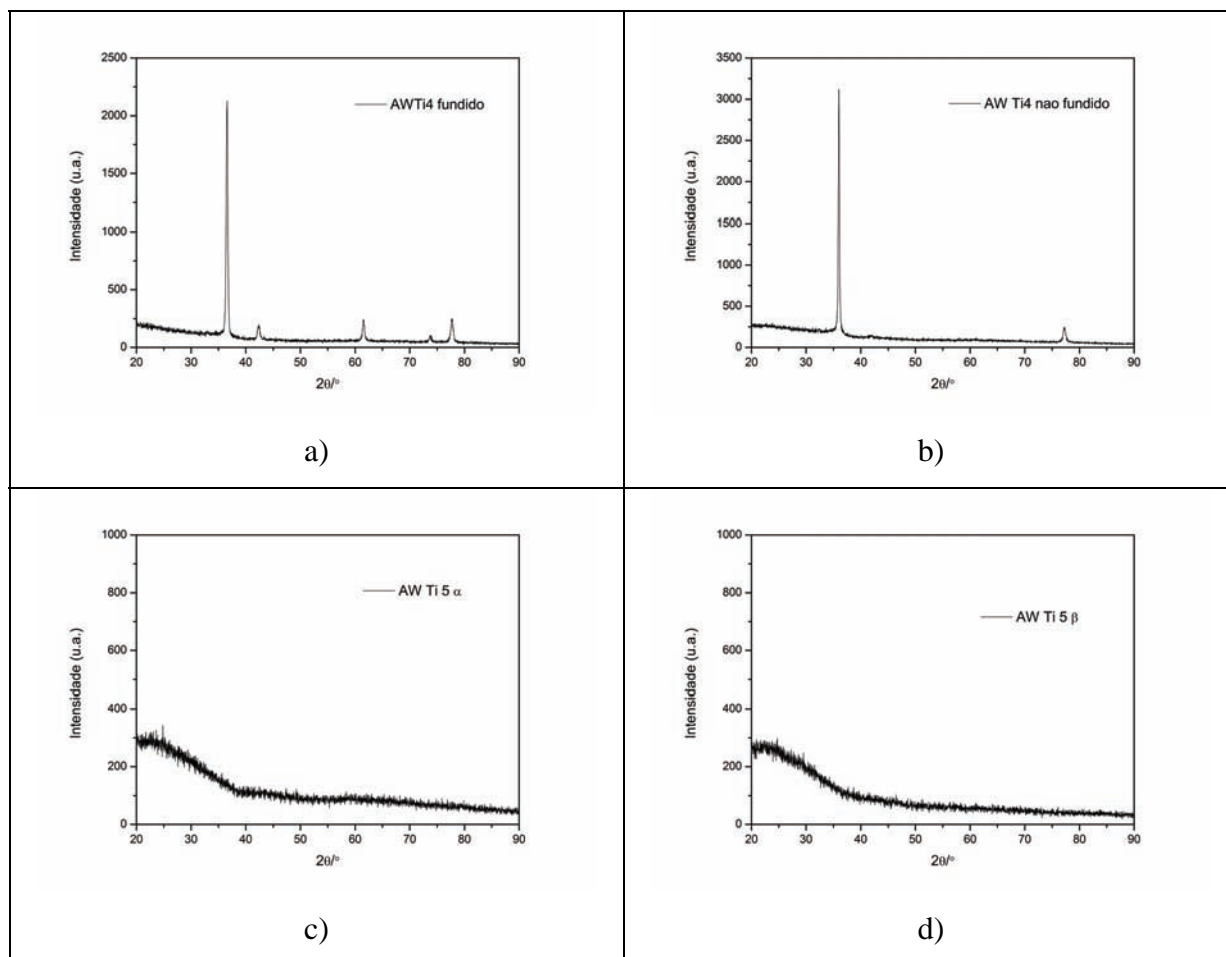


Figura 5.3- Difractogramas dos filmes depositados em atmosfera de descarga ternária. a) Amostra AWTi4- α . b) Amostra AWTi4- β . c) Amostra AWTi5- α . d) Amostra AWTi5- β .

5.2 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford

As análises de RBS aos filmes depositados com o alvo de Alumínio indicam que os filmes AWAL1, AWAL3 e AWAL4 nas regiões α e β têm uma composição constante em profundidade, sendo que todas registam também uma espessura uniforme excepto a amostra AWAL1 que apresenta espessura variável ao longo da superfície.

A amostra AWAL2 apresenta uma composição variável com a espessura, ver Tabela 5.2, sendo mais rica em Azoto quer na camada junto à lâmina, camada 5, quer à superfície do filme, camada 1. Este facto poderá ser explicado por migração do Azoto para as interfaces do filme.

5. Filmes finos

Tabela 5.2- Composição em profundidade da amostra AWAL2.

Camada	Espessura/nm	N/%	Al/%
1	114	73.4	26.6
2	659	31.6	68.4
3	150	39.8	60.2
4	103	46.0	54.0
5	122	79.2	20.8

O filme da amostra AWAL1 apresenta uma composição de 86,2% de Alumínio e 13,8% de Azoto com uma espessura média de 997 nm. Não se encontrou explicação para a presença relativamente elevada de Azoto neste filme visto a atmosfera de descarga ser não reactiva, i.e. apenas com Árgon.

No filme da amostra AWAL3 observa-se uma composição de 38,3% de Al e 61,7% de Azoto com uma espessura estimada de 631 nm. Por outro lado ambas as regiões analisadas, α e β , da amostra AWAL4 apresentam filmes muito espessos compostos principalmente de Carbono com vestígios residuais de Oxigénio e Azoto. As espessuras estimadas, considerando a densidade da grafite, são de 1,08 μm para a amostra AWAL4- α e de 1,03 μm para a amostra AWAL4- β , indicando a prevalência do Acetileno na atmosfera de descarga e na contaminação do alvo catódico.

5.3 Microscopia de Forças Atómicas

A informação topográfica da superfície dos filmes finos foi analisada, tendo-se observado superfícies muito homogéneas em todas as amostras, não se conseguindo observar variações topográficas significativas em varrimentos para áreas de 100 μm por 100 μm , que corresponde à área máxima observável, ou mesmo para valores de 50 μm por 50 μm . Assim foram efectuados varrimentos mais exaustivos em áreas de 10 μm por 10 μm e efectuadas análises de rugosidade e de grão.

Observou-se que a topografia, rugosidade e características de grão observados variam de amostra para amostra, constatando-se que o filme da amostra AWAL3 apresenta o menor valor de rugosidade, ver Figura 5.4, e de altura máxima, cerca de 45 nm. Por outro lado a amostra AWAL2 apresenta o maior valor de rugosidade e altura máxima de cerca 348 nm. Nesta amostra as dimensões transversais médias de grão são também superiores. Observa-se igualmente que os filmes produzidos com alvo de titânio apresentam menor variação de

5.Filmes finos

valores de rugosidade e alturas máximas entre si. Os resultados obtidos para todos os filmes observados encontram-se na Tabela 5.3.

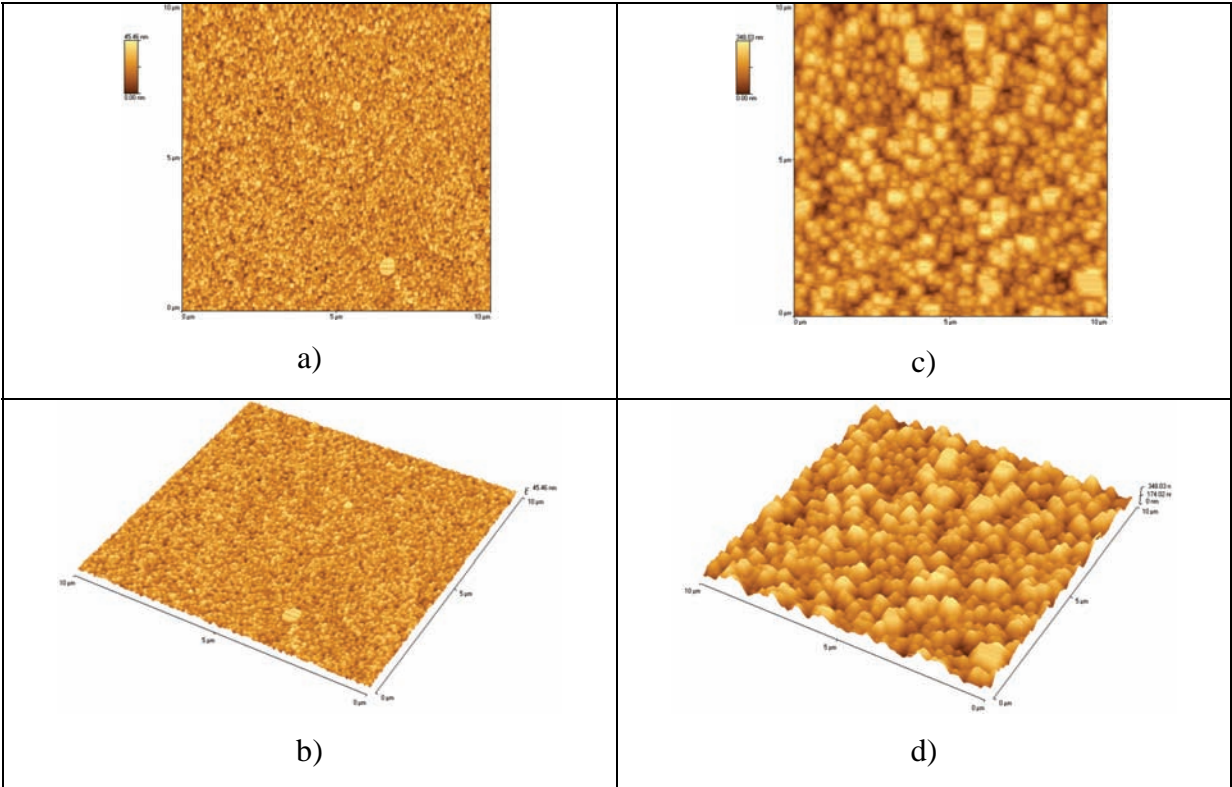


Figura 5.4- Imagem topográfica de AFM das amostras AWAL3 e AWAL2. a) e b) Amostra AWAL3. c) e d) Amostra AWAL2

Tabela 5.3- Análise de rugosidade dos filmes finos observados em AFM

		AWAI01	AWAI02	AWAI03	AWAI04	AWTi01	AWTi02	AWTi05α	AWTi05β
Área Ra	nm	9,44	49,12	5,02	6,21	11,12	11,43	12,52	9,03
Área RMS	nm	11,67	60,44	6,25	7,68	14,20	14,05	15,38	11,13
Altura média	nm	43,84	172,91	24,04	28,62	54,83	43,67	41,31	37,58
Altura máxima	nm	82,04	348,03	45,46	53,45	135,31	81,33	87,19	84,52

Tabela 5.4- Análise de grão dos filmes finos observados em AFM

		AWAI01	AWAI02	AWAI03	AWAI04	AWTi01	AWTi02	AWTi05α	AWTi05β
nº grãos	n	791	255	738	690	649	677	683	646
Volume	µm³	2,45	12,9	1,14	1,67	3,35	2,67	2,56	1,03
Área	µm²	51,58	69,71	43,74	53,22	56,4	55,63	55,45	25,64
Perimeter	µm	1407	1056	1252	1348	1374	1436	1428	868,3

Observa-se igualmente que os filmes depositados com alvo de Titânio têm um número de grãos bastante semelhante e independentemente da atmosfera de descarga. Não se encontrado

5. Filmes finos

correlações entre as atmosferas de descarga e as características topográficas dos filmes para nenhum dos metais.

Foi também observado o perfil topográfico numa única linha de cada área medida, sendo possível visualizar estes resultados na .

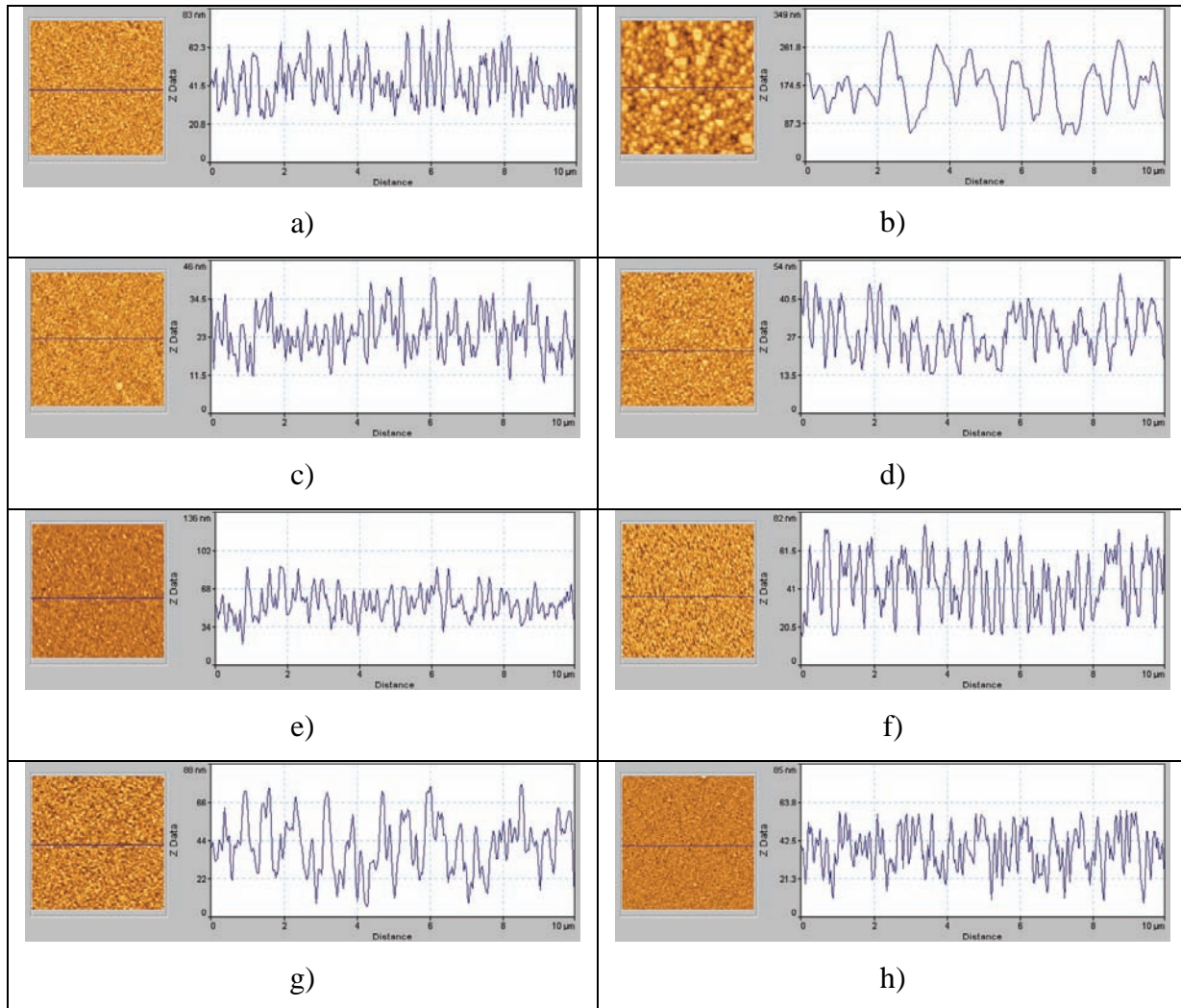


Figura 5.5- Perfil topográfico dos filmes finos observados em AFM. a) AWAL1 b) AWAL2 c) AWAL3 d) AWAL4 e) AWTI1 f) AWTI2 g) AWTI5-α h) AWTI5-β

6 Conclusões

Nesta tese estudaram-se descargas luminescentes anómalas em cátodo magnetron oco que foram aplicadas com sucesso à produção de filmes finos de TiN em substrato de Aço e em ferramentas de corte mecânico.

Efectuou-se a automatização de um monocromador SPEX que foi integrado num sistema de aquisição automática de dados. A fim de tornar mais rápido o sistema de aquisição e controlo implementaram-se alterações ao sistema de cátodo magnetron oco (SICMO) e adquiriu-se de um espectrómetro óptico de aquisição rápida, Avantes, baseado em CCDs. Desenvolveu-se e testou-se todo o “software” de controlo de descarga e aquisição de dados de corrente e espectroscópicos, que permitiram em tempo útil a obtenção de dados.

Obtiveram-se curvas características corrente-tensão e curvas de luminosidade das espécies envolvidas nas descargas por espectroscopia óptica de emissão para três materiais de alvo e para diferentes composições da atmosfera de descarga com várias misturas de Ar, N₂ e C₂H₂. Obtiveram-se dados das descargas reactivas que revelaram comportamentos sistemáticos que apontam linhas de trabalho futuro procurando estabelecer modelos quantitativos ou semi-quantitativos.

Os filmes finos obtidos foram estudados e a sua composição, estrutura e propriedades ópticas foram analisadas por microscopia de forças atómicas, espectroscopia de retrodispersão de Rutherford, difracção de raios-X.

Os dados obtidos, nomeadamente vestígios de singularidades nas curvas características $I_p(V)$, sugeriam um estudo mais profundo que pudesse relacionar estas singularidades com as observadas anteriormente em estudos com cátodos planares, que são apresentados de forma sintética tal como um modelo interpretativo. As medidas realizadas mais recentemente em cátodo oco permitiram confirmar o modelo interpretativo e a importância fundamental dos processos de pulverização catódica, nomeadamente do seu limiar, tanto no andamento das curvas corrente-tensão como nas curvas das luminosidades metálicas e de Árgon e da temperatura electrónica.

6. Conclusões

ANEXOS

A. Gráficos auxiliares

A. Gráficos auxiliares

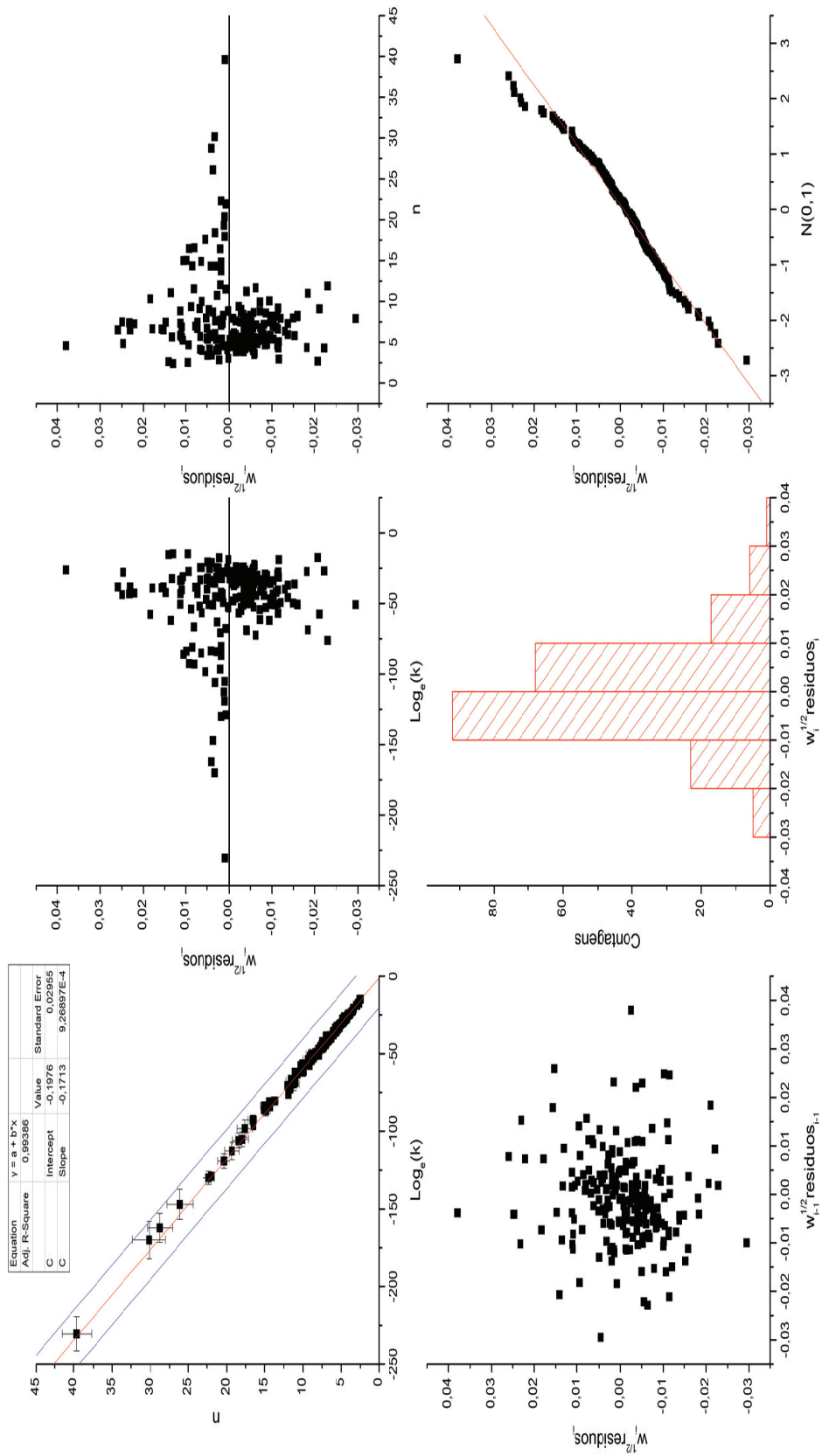


Figura A. 1- Estudo gráfico do ajuste efectuado na Figura 3.22.

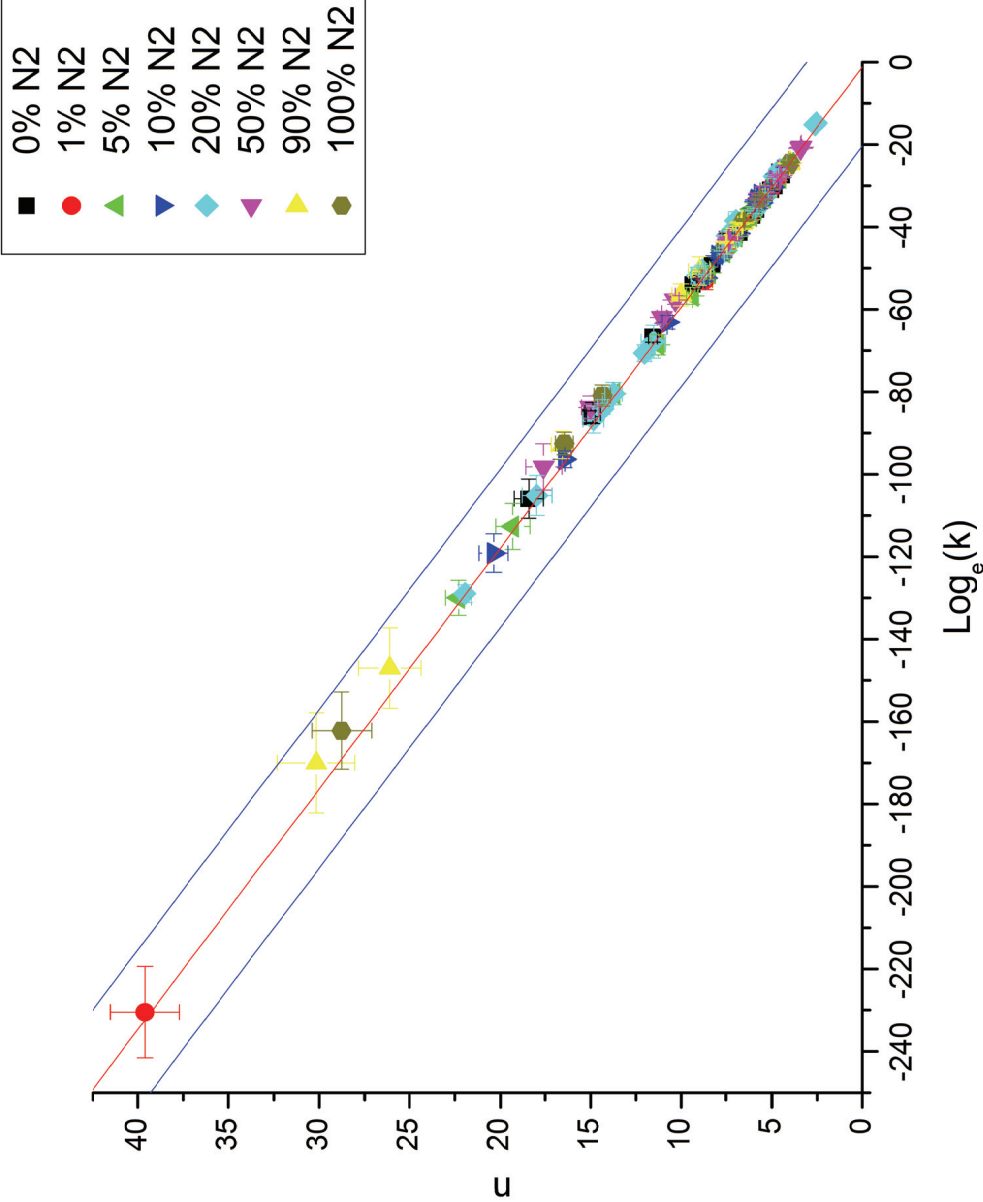


Figura A. 2- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes percentagens de Azoto na atmosfera de descarga.

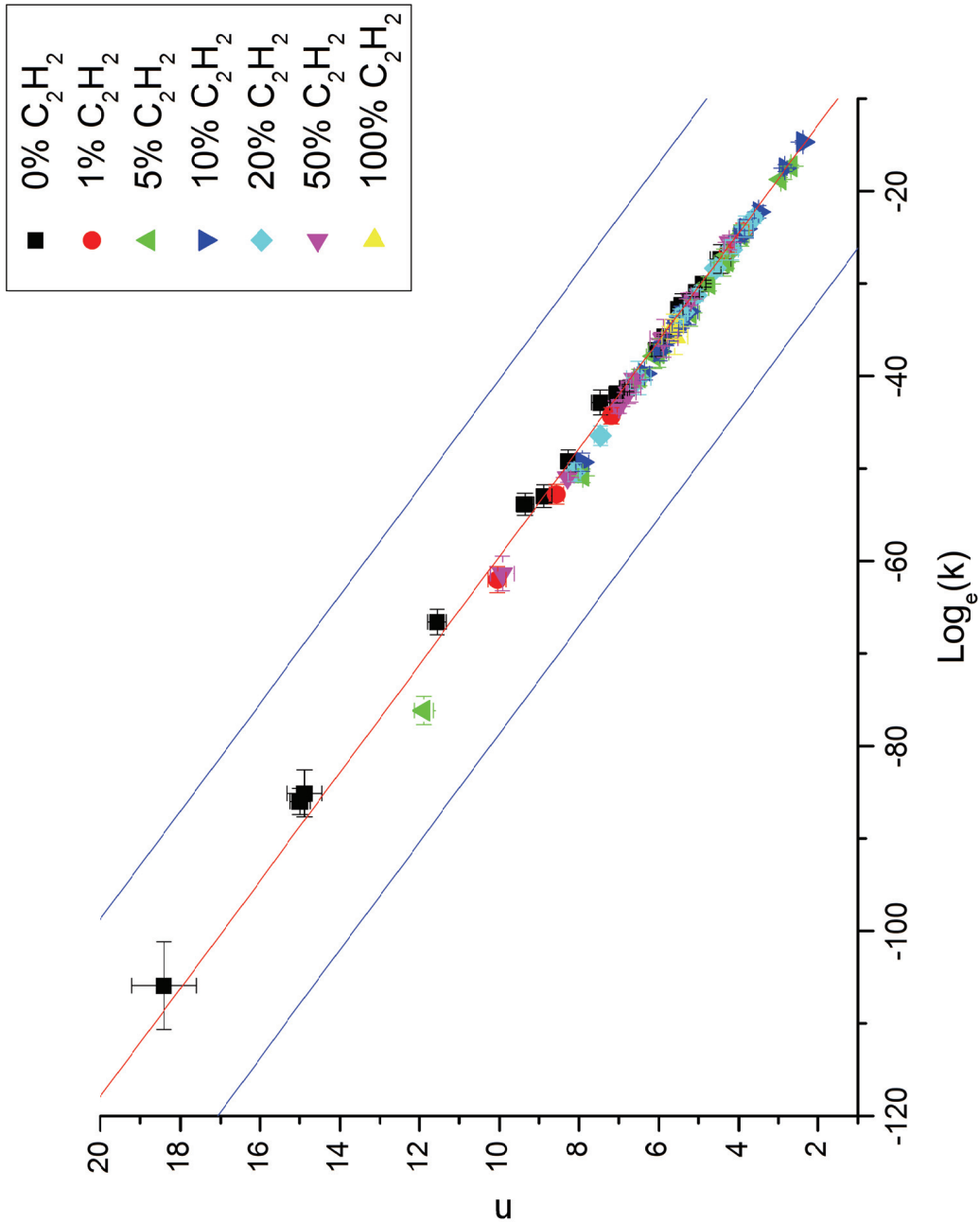


Figura A. 3- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes percentagens de Acetileno na atmosfera de descarga.

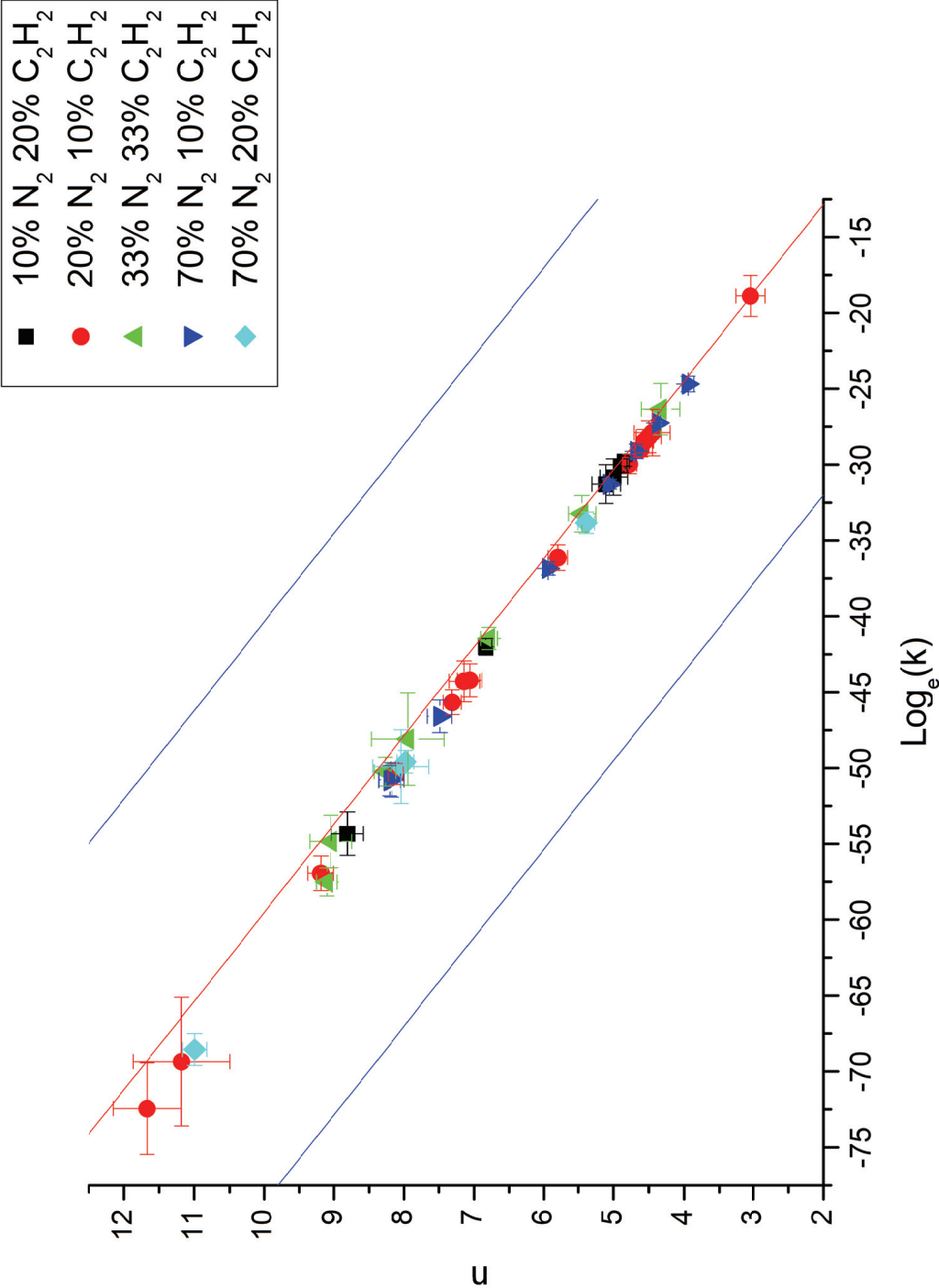


Figura A. 4- Ajuste linear entre os parâmetros de Thornton n e $\text{Log}_e(k)$ para as diferentes misturas ternárias na atmosfera de descarga.

Referências

1. Saraiva, J.G., et al., *The aluminization of 600 k WLS fibers for the TileCal/ATLAS/LHC*. Ieee Transactions on Nuclear Science, 2004. **51**(3): p. 1235-1241.
2. Nunes, Y.F.d.S., *Descargas luminescentes anómalas com cátodos magnetrão - Filmes finos com gradiente de composição em profundidade*. 2006, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
3. Grill, A., *Cold Plasma in Materials Technology, from fundamentals to applications*. 1994: IEEE Press.
4. Chapman, B., *Glow Discharge Processes, sputtering and plasma etching*. 1980: John Wiley and Sons.
5. *Reactive Sputter Deposition*. Springer Series in Materials Science, ed. D. Depla and S. Maheiu. 2008: Springer.
6. Bogaerts, A., *Plasma diagnostics and numerical simulations: insight into the heart of analytical glow discharges*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007. **22**(1): p. 13-40.
7. Bogaerts, A., et al., *Computer simulations for processing plasmas*. Plasma Processes and Polymers, 2006. **3**(2): p. 110-119.
8. Bogaerts, A. and R. Gijbels, *Modeling of argon direct current glow discharges and comparison with experiment: how good is the agreement - Invited lecture*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1998. **13**(9): p. 945-953.
9. Bogaerts, A., R. Gijbels, and J. Vlcek, *Modeling of glow discharge optical emission spectrometry: Calculation of the argon atomic optical emission spectrum*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(11): p. 1517-1526.
10. Kolev, I. and A. Bogaerts, *Detailed numerical investigation of a DC sputter magnetron*. Ieee Transactions on Plasma Science, 2006. **34**(3): p. 886-894.
11. Kolev, I. and A. Bogaerts, *PIC-MCC numerical simulation of a DC planar magnetron*. Plasma Processes and Polymers, 2006. **3**(2): p. 127-134.
12. Liang, J.H., et al., *Computer simulation of chemical erosion of graphite due to hydrogen ion bombardment*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **202**: p. 195-200.
13. Porteous, R. K., H.-M. Wu, and D.B. Graves, *A two-dimensional, axisymmetric model of a magnetized glow discharge plasma*. Plasma Sources Sci. Technol., 1993: p. 25-39.
14. Vanstraten, M., A. Bogaerts, and R. Gijbels, *Experimental-Determination of the Energy-Distribution of Ions Bombarding the Cathode Surface in a Glow-Discharge*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1995. **50**(4-7): p. 583-605.
15. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films. Deposition and Structure*. Second Edition ed. 2001: Academic Press.
16. Gordo, P.R.S., *Descargas Luminescentes Anómalas sobre Cátodos Magnetrão - Espectroscopia Óptica com Resolução Espacial*. 2005, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
17. Bogaerts, A., R. Gijbels, and W.J. Goedheer, *Two-Dimensional Model of a Direct Current Glow Discharge: Description of the Electrons, Argon Ions, and Fast Argon Atoms*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(14): p. 2296-2303.
18. Donko, Z., P. Hartmann, and K. Kutasi, *On the reliability of low-pressure dc glow discharge modelling*. Plasma Sources Science & Technology, 2006. **15**(2): p. 178-186.

Referências

19. Bogaerts, A. and R. Gijbels, *The ion- and atom-induced secondary electron emission yield: numerical study for the effect of clean and dirty cathode surfaces*. Plasma Sources Science & Technology, 2002. **11**(1): p. 27-36.
20. Donkó, Z., *Apparent secondary-electron emission coefficient and the voltage-current characteristics of argon glow discharges*. Physical Review E, 2001. **64**(2): p. 026401.
21. Phelps, A.V. and Z.L. Petrovic, *Cold-cathode discharges and breakdown in argon: surface and gas phase production of secondary electrons*. Plasma Sources Science & Technology, 1999. **8**(3): p. R21-R44.
22. Silva, J.A.M.d.C., *Pulverização da Grafite. Estudo dos espectros de massa e de energia obtidos por pulverização de uma amostra de grafite com feixes de Árgon e de Césio.*, in *Technical report, PAPCC*. 1994, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
23. Gnaser, H., *Low Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*. 1999: Springer-Verlag Berlin.
24. Eckstein, W. and R. Preuss, *New fit formulae for the sputtering yield*. Journal of Nuclear Materials, 2003. **320**(3): p. 209-213.
25. Eckstein, W., et al., *Sputtering Data*. 1993: Max Planck Institut Fur Plasma Physik.
26. Vossen, J.L., *Thin Film Processes*. 1978: Academic Press.
27. Thornton, J.A., *Magnetron Sputtering - Basic Physics and Application to Cylindrical Magnetrons*. Journal of Vacuum Science & Technology, 1978. **15**(2): p. 171-177.
28. Escrivao, M.L., A.M.C. Moutinho, and M.J.P. Maneira, *Planar Magnetron Glow-Discharge on Copper - the Thornton Relation Revisited*. Journal of Nuclear Materials, 1993. **200**(3): p. 300-304.
29. Depla, D., et al., *Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(1): p. -.
30. Depla, D., J. Haemers, and R. De Gryse, *Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides*. Thin Solid Films, 2006. **515**(2): p. 468-471.
31. Depla, D., et al., *Discharge voltage measurements during magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**(14-15): p. 4329-4338.
32. Berg, S. and T. Nyberg, *Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*. Thin Solid Films, 2005. **476**(2): p. 215-230.
33. Berg, S., et al., *Modeling of Reactive Sputtering of Compound Materials*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1987. **5**(2): p. 202-207.
34. Bogaerts, A., R. Gijbels, and R.J. Carman, *Collisional-radiative model for the sputtered copper atoms and ions in a direct current argon glow discharge*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(12): p. 1679-1703.
35. Borah, S.M., et al., *Study on the influence of nitrogen on titanium nitride in a dc post magnetron sputtering plasma system*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2008. **41**(19): p. -.
36. Gordillo-Vazquez, F.J., M. Camero, and C. Gomez-Aleixandre, *Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H-2/C2H2 and Ar/H-2/CH4 plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures*. Plasma Sources Science & Technology, 2006. **15**(1): p. 42-51.
37. Srivastava, A.D., M.H. Gordon, and D.G. Bhat, *Optical emission spectroscopy in an inverted cylindrical magnetron plasma*. Surface & Coatings Technology, 2005. **200**(5-6): p. 1346-1350.
38. Hino, T., S. Yakita, and Y. Hirohata, *Measurement on helium atom temperature in the vicinity of substrate in low temperature plasma*. Applied Surface Science, 2001. **169**: p. 622-625.

Referências

39. Zambrano, G., et al., *Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film deposition*. Surface & Coatings Technology, 2003. **172**(2-3): p. 144-149.
40. Ayguavives, F., et al., *Correlation between in situ optical emission spectroscopy in a reactive Ar/O-2 rf magnetron sputtering discharge and Pb(ZrxTi1-x)O-3 thin film composition*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(8): p. 1023-1025.
41. Herzberg, G., *Atomic Spectra and Atomic Structure*. 1944: Dover Publications.
42. Gordo, P.R., et al., *Cylindrical hollow magnetron cathode. Al-N selective coatings for solar collector absorbers*. Vacuum, 2002. **64**(3-4): p. 315-319.
43. Cabaço, J.M.C., et al. *Descarga luminescente anómala em Cátodo Magnetron oco de Alumínio*. in *12º Conferencia Nacional de Física- Física 2000*. 2000. Figueira da Foz.
44. Wemans, A., et al. *GD-OES of rective sputtering. Application to hard coatings*. in *APHYS-2003*. 2003. Badajoz.
45. Evaristo, M.A.P., *Revestimentos de Superfícies metálicas com TiN e AlN produzidos com Plasma Magnetron*. 2003, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
46. Wemans, A., et al. *Descargas Reactivas em Cátodo Magnetron Ôco*. in *13º Conferencia Nacional de Física - Física 2002*. 2002. Évora.
47. Silva, M., *Espectroscopia Óptica de Emissão de Descargas Luminescentes Anómalas. Automatização e Integração de um Sistema*. 2004, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
48. Martins, A.A., *Espectroscopia de Descarga Luminescente Anómala. Manipulador XY*. 1999, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
49. Silva, M.L.R.E.C.d., *Descargas luminescentes anómalas produzidas com cátodos magnetron - Características macroscópicas*. 2005, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
50. NIST/SEMATECH *e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, 2009.
51. Navratil, Z., et al., *A software for optical emission spectroscopy - problem formulation and application to plasma diagnostics*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**: p. B944-B951.
52. Navratil, Z. *Spectrum Analyser*. 2009; Available from: <http://www.physics.muni.cz/~zdenek/span/index.php>.
53. Nunes, Y., et al., *The influence of magnetic confinement in DC abnormal-glow discharges*. Vacuum, 2007. **81**(11-12): p. 1498-1502.
54. *Photomultiplier Tubes - Principles and Applications*, ed. S.-O. Flyckt and C. Marmonier. 2002, Brive, França: Photonics.
55. Kelly, R., *Ion Bombardment modification of surfaces*. 1984: Elsevier Science Publishers.
56. Orlando, M.N.D.T., *Observando Superfícies*. 1998, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
57. Escrivao, M.L., et al., *Current-pressure characteristics of planar magnetron discharges in rare gases*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2004. **22**(6): p. 2361-2364.
58. Rossnagel, S.M., *Gas-Density Reduction Effects in Magnetrons*. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1988. **6**(1): p. 19-24.
59. Robinson, R.S., *Energetic Binary Collisions in Rare-Gas Plasmas*. Journal of Vacuum Science & Technology, 1979. **16**(2): p. 185-188.

